

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS VITRO-CERÂMICOS
A PARTIR DE CINZAS VOLANTES
DE CARVÃO MINERAL**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA A OBTERÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

ETNEY NEVES

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 1997.

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS VITRO-CERÂMICOS
A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE
CARVÃO MINERAL**

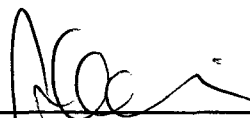
ETNEY NEVES

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA.**

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS,
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

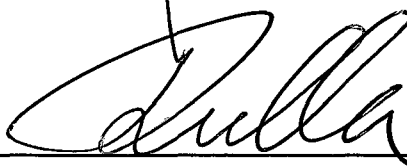


Prof. Dr. ORESTES ESTEVAM ALARCON - ORIENTADOR

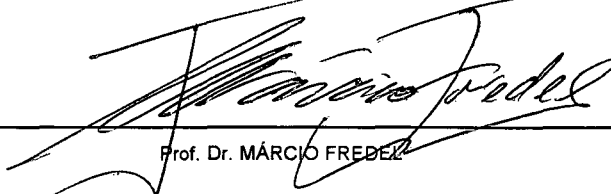


Prof. Dr. ABELARDO ALVES DE QUEIROZ - COORDENADOR DO CURSO

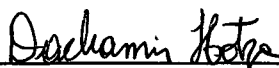
Banca Examinadora:



Prof. Dr. HUMBERTO GRACHER RIELLA - PRESIDENTE



Prof. Dr. MÁRCIO FREDE



Prof. Dr. DACHAMIR HOTZA



Prof. Dr. ALOÍSIO NELMO KLEIN

Aos meus pais Maria da
Conceição e Domingos e
irmãos Ektor e Stephan.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Orestes Estevam Alarcon, pela proposição do tema e orientação.

Agradeço aos professores Aloísio Nelmo Klein, Humberto Gracher Riella, Márcio Celso Fredel e Dachamir Hotza, pela participação como membros da banca examinadora.

Agradeço aos professores Pedro Amedeo Nannetti Bernadini e Jorge H. Echude pelo incentivo e atenção.

Agradeço ao Msc Eng. José Possamai Della pelos conselhos e incentivos que somente um grande amigo poderia dar.

Agradeço ao professor Edgar Dutra Zanotto da Universidade Federal de São Carlos pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a amiga Dra. Cátia Fredericci pelo apoio durante a realização dos experimentos.

Agradeço ao Dr. Antônio Eduardo Martinelli e ao engenheiro Francisco Guimarães da Rosa pela colaboração.

Ao bolsista de iniciação científica Edoardo Depiné Poffo, meu amigo, um agradecimento especial pelo elevado profissionalismo e dedicação ao trabalho; pelo auxílio nos experimentos térmicos e pela arte final nas tabelas e desenhos. Muito obrigado.

Agradeço aos bolsistas de iniciação científica Everaldo de Sousa e João Rogrigo F. de Medeiros pelo empenho no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos bolsistas de iniciação científica Elza Cristina Echude, Luciana Pandini, Pablo Steffen Moraes e Cristiano Nunes Vitória, pelo auxílio na realização dos ensaios de caracterização mineralógica e microestrutural.

Agradeço aos meus amigos Fred Lacerda Amorin, Carlos Gonzalo Larrosa Rodriguez, Eduardo Alves Portela Santos, Valner Brusamarello, Adilson Oliveira da Silva, Adriano Moreno e Roberto Binder pelo conforto e alegria durante a realização deste trabalho.

Agradeço a Cristina Doneda Gomes de Borba, Claudia Lira, Elenice Cavichioli Borba, Simone Monte-Mór Mussolin, Eduardo Furukawa e a todos os amigos do LabMat que muito colaboraram com sua amizade e atenção.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.

Agradeço à Amilson Corrêa e família pelo apoio e carinhosa acolhida.

Agradeço à Silvana Corrêa pelos anos de amizade e companherismo.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma tenham acompanhado e auxiliado a realização deste trabalho.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. A VITRO-CERÂMICA	4
2.1. As características de materiais vitro-cerâmicos	4
2.2. A natureza do vidro	4
2.3. A cristalização de vidros ou devitrificação	10
2.4. A cristalização volumétrica	10
2.4.1. A nucleação homogênea	11
2.4.2. A nucleação heterogênea	14
2.4.3. O crescimento cristalino	17
2.4.4. O efeito dos agentes nucleantes	19
2.5. Os tipos de processos térmicos para devitrificação	20
2.6. Quantificação de fases a partir de um diagrama ternário	22
2.7. A classificação de vitro-cerâmicos em função das matérias-primas de partida	24
2.8. Alguns sistemas vitro-cerâmicos e suas propriedades	25
2.8.1. O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	25
2.8.2. O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	26
2.8.3. O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$	27
2.8.4. Outros sistemas $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{X}$	29
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1. Matérias-primas e composições estudadas	30
3.1.1. Matéria-prima cinza volante	30
3.1.2. Características Químicas e Mineralógicas da Cinza volante de Partida	31
3.1.3. Matérias-primas adicionadas à cinza volante	32
3.1.4. Pré-estudo de devitrificação	34
3.2. Seqüência de operações para o estudo de devitrificação do vidro de cinza volante mais 15% de Li_2CO_3	36

3.2.1. Obtenção do vidro.....	36
3.2.2. Corpos de prova	37
3.2.3. Preparação de amostras para microscopia	37
3.2.4. Estudo da tendência de nucleação	37
3.2.5. Tratamentos térmicos de nucleação.....	37
3.3. Técnica para interpretação dos fenômenos de devitrificação utilizando a análise térmica diferencial.....	38
3.3.1. Determinação teórica da temperatura de máxima taxa de nucleação	40
3.3.2. Cinética de nucleação.....	41
3.3.3. Frequência de núcleos na temperatura de máxima taxa de nucleação.....	42
3.3.4. Ciclo térmico para crescimento cristalino.....	42
3.3.5. Ensaio Dilatométrico	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Ensaio de Fusibilidade	44
4.2. Investigações preliminares de devitrificação.....	45
4.3. Vidro e Vitro-cerâmica Utilizando Cinza volante com 15% de Carbonato de Lítio (Li_2CO_3)	49
4.3.1. Obtenção do vidro temperado	49
4.3.2. Verificação da nucleação volumétrica.....	50
4.3.3. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação.....	51
4.3.4. Determinação da Cinética de Nucleação	55
4.3.5. Frequência de Nucleação	59
4.3.6. Fases Vitro-cerâmicas Obtidas.....	60
4.3.7. Dilatometria da vitro-cerâmica obtida.....	65
5. CONCLUSÕES	67
6. SUGESTÕES.....	69
7. BIBLIOGRAFIA.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Curvas de Volume-Temperatura (a) e Calor específico-Temperatura (b), para um vidro e um cristal. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).....	5
Figura 2 - Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c). GUTZOW & SCHMELZER (1995).....	6
Figura 3 - Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b). RENAÚ (1994).	7
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênios não ponte. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).....	9
Figura 5 - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} . FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).	9
Figura 6 - Variação da energia livre de nucleação em função do raio dos núcleos. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).	13
Figura 7 - Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato (heterogeneidade), mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas. STRNAD (1986) e CAMPOS & DAVIES (1978).....	15
Figura 8 - Casos limites de molhamento entre o núcleo e o substrato na nucleação heterogênea. CAMPOS & DAVIES (1978).....	16
Figura 9 - Interface coerente entre duas fases: (a) com alinhamento perfeito, (b) com leve desalinhamento. STRNAD (1986).	17
Figura 10 - Ilustração da influência do grau de superesfriamento sobre a velocidade de nucleação homogênea e crescimento cristalino, McMILLAN (1979).	18
Figura 11 - Processo petrúrgico. [Cristalização primária de um vidro: obtenção do vidro e tratamentos térmicos posteriores se incluem dentro de um único processo de resfriamento]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).....	21

Figura 12 - Processo vitro-cerâmico. [Cristalização secundária de um vidro; aplicação de ciclos térmicos posteriores e distintos ao da obtenção do vidro]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).	22
Figura 13 - Cálculo das percentagens no diagrama ternário, para um ponto P	23
Figura 14 - Diagrama de fase do sistema $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. LEVIN (1974).	25
Figura 15 - Diagrama de fase do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. LEVIN (1974).	27
Figura 16 - Diagrama de fase para o sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ com as regiões de ocorrência de vidros e petalita (P), Li-ortoclásio (R), espodumeno (S) e eucryptita (E) e com regiões de expansão térmica negativa (I e II). VOLF (1984).	28
Figura 17 - Curva dilatométrica da eucryptita e sílica vítrea. HUMMEL em VOLF (1984).	29
Figura 18 - Difractometria de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), ■, e da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ○, na cinza volante.	32
Figura 19 - Análise térmica diferencial, identificando a temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização de um vidro hipotético.	35
Figura 20 - Ciclo de nucleação e cristalização adotado para análise prévia de devitrificação	36
Figura 21 - Curva para identificação da temperatura de máxima taxa de nucleação como função de $T_p' - T_p$ (diferenças de pico de cristalização) versus temperatura de tratamento térmico prévio de nucleação.	41
Figura 22 - Curva da cinética de nucleação, indicando o tempo ótimo, para amostras nucleadas a temperaturas de máxima taxa de nucleação.	42
Figura 23 - Difractometria de raios-x dos vidros de composição 2 (a) e 11 (b), Tabela 10.	46
Figura 24 - Micrografia obtida em MEV do vitro-cerâmico derivada de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 (formulação 2 da Tabela 10).	47
Figura 25 - Micrografia obtida em MEV do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 + 10% Na_2CO_3 (formulação 11 da Tabela 10).	47
Figura 26 - Difractometria de Raios-x do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 (formulação 2 da Tabela 10).	48

Figura 27 - Difractometria de Raios-x do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 + 10% Na_2CO_3 (formulação 11 da Tabela 10).....	48
Figura 28 - Difractometria do vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10).....	50
Figura 29 - Análise química por EDX do vidro temperado (matriz).....	50
Figura 30 - Deslocamento dos pico de cristalização para o pó de vidro com granulometria grossa e fina.	51
Figura 31 - Picos de cristalização, identificados no ATD, para três amostras (a), (b) e (c) do vidro temperado.....	52
Figura 32 - Análise térmica diferencial identificando os picos de cristalização das amostras previamente nucleadas por duas horas a temperaturas crescentes: a)620°C - I, b).....	54
Figura 33 - T_p' - T_p versus a temperatura de tratamento térmico para o vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10).....	55
Figura 34 - Picos de cristalização identificandos no ATD para as amostras previamente nucleadas em T_n : a) ½ h - I, b) ½ h - II c) ½ h - III, d) 1 h - I, e) 1 h - II, f) 3 h - I, g) 3 h - II, h) 3 h - III, i) 4 ½ h.	57
Figura 35 - T_p' - T_p versus o tempo de tratamento térmico para o vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10).....	58
Figura 36 - Difractometria de raios-x para os vidros derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10), nucleados a 720°C por: (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h.	59
Figura 37 - Frequência de núcleos por área para o vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10).	60
Figura 38 - Análise química por EDX dos cristais vitro-cerâmicos derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10).	61
Figura 39 - Difractometria de raios-x identificando os picos cristalinos do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10).....	61
Figura 40 - Micrografias obtidas em MEV do material vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13,Tabela 10), nucleados em	

Tn por 30 minutos e submetidos ao crescimento cristalino isolado. (a) = 100x, (b) = 500x e (c) = 8000x.	62
Figura 41 - Análise química por EDX das agulhas que compõem a matriz do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10), nucleadas na Tn por 30 minutos e submetido a crescimento cristalino.	63
Figura 42 - Micrografias obtidas em MEV do material vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10), nucleado em Tn por t_0 e submetido a crescimento cristalino.	64
Figura 43 - Análise química por EDX do material segregado nos contornos dos cristais para a vitro-cerâmica derivada da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10).	65
Figura 44 - Dilatometria do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10).	66
Figura 45 - Difratometria de raios-x identificando os picos cristalinos do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10). após o ensaio dilatométrico.	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes do vidro de cinza volante FERNÁDEZ NAVARRO (1985).....	7
Tabela 2 - Exemplos de composições de propriedades de materiais vitro-cerâmicos baseados no sistema $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ com cordierita como fase cristalina principal. STRNAD (1986).....	26
Tabela 3 - Exemplos de materiais vitro-cerâmicos baseados no sistema $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, STRNAD (1986).....	27
Tabela 4 - Composição nominal, em óxidos, da cinza volante.....	30
Tabela 5 - Composição mineralógica qualitativa da cinza volante.....	30
Tabela 6 - Distribuição granulométrica da cinza volante.	31
Tabela 7 - Tipo e composição química das matérias-primas sintéticas adicionadas à cinza volante.....	32
Tabela 8 - Composição nominal em óxidos dos minerais adicionados à cinza volante.	33
Tabela 9 - Distribuição granulométrica das matérias-primas adicionadas as cinzas volantes.....	33
Tabela 10 - Formulações da cinza volante pura e aditivada com matérias-primas sintéticas e minerais.	34
Tabela 11 - Temperatura de fusão e constatação de formação de vidro via Análise térmica diferencial da cinza volante pura e aditivada com matérias-primas sintéticas e minerais.....	44
Tabela 12 - Composição nominal, em óxidos, da cinza utilizada por CIOFFI (1994), termelétrica ENEL, Porto Marghera, Venice.	45

SIMBOLOGIA

f = fator de proporcionalidade;

α = coeficiente de dilatação linear;

a = crescimento linear do cristal;

A = fator de frequência;

\varnothing = diâmetro;

a_s e a_n = distância interatômica;

ATD = análise térmica diferencial;

b = taxa de aquecimento;

δ = desvio da simetria da rede cristalina;

$\Delta G_{\text{máx}}$ = variação máxima de energia livre;

ΔG_T = variação da energia livre total;

ΔG_V = variação da energia livre volumétrica;

DR-X = difração de raios-x;

DTA = ATD.

ΔT_c = variação de temperatura dos picos de cristalização das amostras temperadas e previamente nucleadas;

$\Delta T_p'$ = variação do pico de cristalização no ATD, para diferentes granulometrias de pó;

E_D = energia de ativação para difusão;

EDX = microanálise por energia dispersiva;

I = frequência de nucleação;

k = constante de Boltzmann;

L = calor latente de fusão;

MEV = Microscópio eletrônico de varredura;

MO = microscópio ótico;

N = número de núcleos por unidade de volume;

θ = ângulo de molhamento;

R = constante dos gases;

σ = tensão superficial;

T = temperatura;

T_c = temperatura de cristalização;

T_g = intervalo térmico de transição vítrea;

T_L = temperatura liquidus;

T_n = temperatura de máxima taxa de nucleação;

t_n = tempo de nucleação;

t_o = tempo ótimo de nucleação;

T_p = temperatura do pico de cristalização para amostra temperada;

T_p' = temperatura do pico de cristalização para amostra previamente nucleada;

V_c = velocidade de crescimento do cristal;

RESUMO

A cinza volante gerada pela combustão do carvão mineral, em usinas termelétricas, apresenta características constitucionais propícias para utilização como matéria-prima na obtenção de vidros e vitro-cerâmicos. O estudo visando a obtenção de vitro-cerâmicas a partir destas cinzas foi motivado por três principais fatores: o de natureza social, já que o acúmulo desses resíduos pode causar problemas de poluição ambiental, de natureza econômica, dado que a utilização das cinzas na produção de vitro-cerâmicas emprega o resíduo de uma forma mais nobre, com maior valor do agregado que qualquer outra forma de utilização conhecida, e o terceiro fator é de natureza científica, isto é, o de melhor compreender os fenômenos de nucleação e crescimento de cristais a partir de uma massa vítrea derivada de uma matéria-prima com uma diversidade tão elevada de óxidos. Para isto obteve-se uma massa vítrea a partir da cinza volante e, posteriormente, com a introdução de aditivos sintéticos e minerais. Dentre os vidros obtidos foram selecionados dois, verificando-se suas tendências de devitrificação. Para o estudo dos fenômenos termodinâmicos e cinéticos de nucleação foi escolhido o vidro de cinza volante com adição de 8,1% de carbonato de lítio (Li_2CO_3). A quantidade de Li_2CO_3 foi posteriormente aumentada para 15%, com o propósito de reduzir a viscosidade, propiciando o vazamento do líquido e tornando possível o resfriamento brusco do vidro, sem desviar do ternário desejado ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$). Foram utilizados para as investigações a análise térmica diferencial (ATD), a difratometria de raios-x (DR-X), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o analisador de imagens. A temperatura de máxima taxa de nucleação foi identificada como sendo 720°C e o tempo ótimo de tratamento térmico nesta temperatura foi determinado como sendo de 2 horas. As fases vitro-cerâmicas foram identificadas como sendo a de aluminossilicato de lítio ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$) e a de virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$).

ABSTRACT

Fly ashes result from the combustion of charcoal in thermoelectric power plants. The material is characterized by a set of properties that allows its use as a raw material in the production of glasses and glass-ceramics. The production of glass-ceramics from fly ashes can bring social, economic, and scientific benefits. Firstly, fly ashes are residues that accumulate over the years contributing to environmental pollution. Introducing this material in the composition of glass-ceramics will both avoid the need of waste management and disposal, and aid in the manufacture of a new material. In addition, studying the production process will allow researchers to understand the mechanisms of nucleation and crystal growth that take place upon the crystallization of a glass containing several different oxides. To that end vitreous compositions were obtained mixing fly ashes with mineral and synthetic additives, from which two were selected to study their devitrification behavior. The kinetics and thermodynamic aspects of nucleation were assessed using an ash containing 8.1% lithium carbonate (Li_2CO_3). A second composition having 15% Li_2CO_3 was then prepared in order to produce a more viscous material, suitable for rapid cooling conditions. The resulting glass-ceramics were then characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and image analysis. The maximum nucleation temperature was determined to be 720°C . The glass mixtures were heat treated at that temperature for 2 hours, resulting in two glass-ceramic phases: lithium aluminosilicate ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$) and virgilite ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$).

1. INTRODUÇÃO

FERNÁNDEZ NAVARRO (1985) e VERDUCH (1980) relatam que a existência freqüente na indústria vidreira de defeitos provocados pela cristalização indesejada em materiais vítreos, fez com que se multiplicassem os esforços para conhecer quais eram as condições mais favoráveis para a estabilidade dos vidros com respeito à cristalização. Os conhecimentos adquiridos para prevenir a cristalização indesejada foram, posteriormente, úteis para produzi-la controladamente, surgindo desta forma uma nova e ampla gama de materiais denominados vitro-cerâmicos.

Segundo McMILLAN (1979), o processo de fabricação de materiais vitro-cerâmicos, considerado globalmente, supõe três etapas:

- i) Preparação de um vidro homogêneo que contenha elementos capazes de produzir núcleos para a cristalização (etapa posterior do processo);
- ii) Moldagem do vidro para dar-lhe a forma desejada;
- iii) Aplicação de um tratamento térmico adequado para converter o vidro em um produto essencialmente cristalino, livre de tensões.

Os vidros ou substâncias vítreas se encontram em um estado de superesfriamento, com um conteúdo energético maior que o equilíbrio termodinâmico, podendo evoluir em condições favoráveis para formar espécies cristalinas estáveis. Este fenômeno se conhece com o nome de “devitrificação”.

VICENTE MINGARRO (1993), STRNAD (1986) e FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), expõem que as bases científicas sobre a cristalização de líquidos superesfriados evidenciam a existência de duas etapas principais que determinam o processo de devitrificação:

- i) Nucleação (formação de núcleos cristalinos);
- ii) Cristalização (desenvolvimento dos cristais).

O estudo científico possibilitou que mais e mais produtos vitro-cerâmicos ganhassem o mercado, ampliando-se assim o campo de aplicações tecnológicas

destes materiais e consolidando o processo vitro-cerâmico. Algumas das principais fases cristalinas e suas aplicações são: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (moldes de impressão), $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ (cabeças de mísseis), β -espodumeno s.s.ⁱ (utensílios de cozinha), β -espodumeno + mulitaⁱⁱ (trocadores de calor), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (vasilhas de mesa) entre outras, evidenciam a alta tendência do uso de peças vitro-cerâmicas como resultado das inúmeras vantagens decorrentes da ótima relação propriedades versus custo. O emprego de matérias-primas alternativas para a obtenção de artefatos vitro-cerâmicos foi largamente investigado em alguns países asiáticos e europeus.] Em um destes trabalhos, CIOTTI (1993), estudou-se a obtenção de fases cristalinas, derivados do ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, a partir de cinza volante de carvões com a adição de carbonato de lítio (Li_2CO_3). Os resultados mostraram que os vidros exibiram internamente nucleação. As fases cristalinas obtidas foram β -eucryptita (LiAlSiO_4) e uma pequena quantidade de cristais de diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). O material vitro-cerâmico obtido era finamente granulado e com alto grau de cristalinidade, porém fortemente fraturado.

O trabalho de Ciotti (1993), implicitamente, expõe que a utilização das teorias que regem os fenômenos de devitrificação para o desenvolvimento de materiais vitro-cerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral, constitui um importante passo para a obtenção tecnológica de materiais de elevado valor agregado, gerando opções de uso industrial que diminuam os problemas ambientais e possibilitem a redução dos custos das matérias-primas indispensáveis ao processo.

Um forte argumento no caso brasileiro, segundo SOUZA (1990), são as quantidades de cinzas geradas pela combustão dos carvões nacionais (sub-betuminoso), que podem chegar a mais de 50% em massa, bem maiores que os de carvões europeus e norte americanos (entre 1-15%).

Outra questão que reforça a busca pela utilização desses materiais (reciclagem) é a possibilidade de, no futuro, optar-se por medidas restritivas ao uso de certas matérias-primas, como resultado da redução a níveis críticos de suas reservas naturais, evidenciando a necessidade de investigações sobre o desenvolvimento de novas tecnologias que encontrem soluções para o problema.

ⁱ β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ solução sólida.

ⁱⁱ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Neste trabalho estuda-se as possibilidades de se obter vitro-cerâmicas a partir de cinzas volantes de carvão mineral sub-betuminoso (originado no sul do Estado de Santa Catarina - Brasil). Outro objetivo é o de compreender os mecanismos que governam a devitrificação em vidros: a nucleação e o crescimento de cristais.

Para isso, tentou-se obter massa vítrea a partir da cinza volante e, posteriormente, da cinza volante mais aditivos sintéticos e ou minerais.

Dentre os 10 (dez) vidros obtidos foram selecionados dois, verificando-se suas tendências a devitrificação. Para o estudo dos fenômenos termodinâmicos e cinéticos de nucleação foi escolhido um dos dois vidros testados, ou seja, o vidro de cinza volante mais 8,1% de carbonato de lítio (Li_2CO_3). A quantidade de Li_2CO_3 foi posteriormente aumentada para 15% de Li_2CO_3 afim de baixar a viscosidade, propiciando o vazamento e tornando possível o resfriamento brusco do vidro, sem desviar do ternário desejado ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$).

Para a determinação da *temperatura de máxima taxa de nucleação* (T_n) e do *tempo ótimo de nucleação* (t_o), segundo CIOFFI (1994), foi utilizado o método baseado nos recursos da Análise Térmica Diferencial (ATD). Foi investigada a influência da temperatura e tempo de tratamento térmico na nucleação do vidro derivado de cinzas volantes mais Li_2CO_3 .

2. A VITRO-CERÂMICA

2.1. As características de materiais vitro-cerâmicos

Segundo STRNAD (1986), os materiais vitro-cerâmicos são sólidos policristalinos obtidos da cristalização controlada de vidros, ou seja, da separação de uma ou mais fases cristalinas da fase vítrea original, como resultado de tratamentos térmicos adequados. É fundamental, portanto, que o material fundido apresente características vítreas e que, mantenha estas após o resfriamento, sem que ocorra separação de fases cristalinas.

A cristalização controlada permite, além da transformação microestrutural do vidro, a manutenção da viscosidade do material dentro de limites que asseguram a forma do vidro de partida, não produzindo deformações aparentes nas peças durante e após os tratamentos térmicos de devitrificação.

2.2. A natureza do vidro

De acordo com GUTZOW & SCHMELZER (1995), o fato dos vidros apresentarem características de diferentes estados da matéria torna-os de difícil conceituação. Estudos experimentais indicam que os vidros têm viscosidade demasiadamente elevada, uma forma definida e propriedades mecânicas de sólidos frágeis. Por outro lado, propriedades típicas de líquidos podem ser encontradas nos vidros, como a ausência de uma ordenação cristalina de longo alcance e a isotropia das propriedades.

DONEDA (1993), resumizando o exposto por FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), denomina vidros os corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam a estrutura típica do estado sólido cristalino. Os corpos vítreos apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que os diferencia da ordenação de longo alcance dos materiais cristalinos.

A análise de várias definições põe em evidência o conflito de idéias sobre o conceito do que vem a ser um vidro, aqui considerado como um material derivado de elementos inorgânicos, não metálicos, não cristalinos, que apresentam caracteristicamente um intervalo de transição (T_g).

Termodinamicamente, um vidro pode ser diferenciado de um material cristalino através do comportamento das curvas de grandezas de primeira e segunda ordem, conforme a Figura 1 (a) e (b), respectivamente.

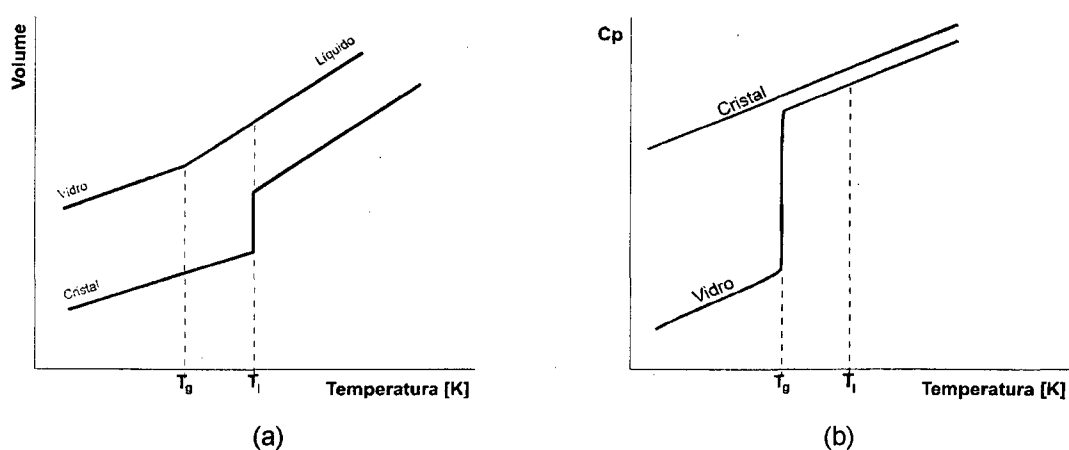


Figura 1 - Curvas de Volume-Temperatura (a) e Calor específico-Temperatura (b), para um vidro e um cristal. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

A análise do comportamento das propriedades não evidencia os fenômenos que ocorrem estruturalmente, mas oferece subsídios para determinar as características do material. O comportamento do vidro, durante o processo de resfriamento, demonstra que ele não é dotado de uma temperatura específica onde a fase líquida coexiste com a fase cristalina, conhecida como "T liquidus" (T_l). Nesta temperatura, um sólido cristalino apresenta uma diminuição acentuada do volume específico, conforme apresentado na Figura 1 (a), enquanto que, o vidro mostra uma pequena mudança na taxa de diminuição do volume específico. A variação de uma grandeza de segunda ordem, como o calor específico, mostrado na Figura 1 (b), evidencia as modificações ocorridas no vidro. Um material vítreo necessita absorver muita energia em um intervalo muito pequeno de temperatura para iniciar o movimento atômico, ou seja, passar do estado rígido para o rígido viscoso, enquanto que, um corpo cristalino

necessita de um mínimo de energia para iniciar a mudança de fase sólido - líquido, já que é absorvida linearmente ao longo de todo o processo de aquecimento.

GUTZOW & SCHMELZER (1995), descrevem as diferenças entre um sólido cristalino, um fundido e um vidro, em termos energéticos, através de uma analogia mecânica, Figura 2, onde o estado cristalino corresponde a um mínimo absoluto do poço de potencial e o fundido superesfriado a um local elevado mínimo. Afim de se transferir do estado metaestável para o estado cristalino estável o sistema tem que superar uma barreira potencial ΔG_{\max} . ΔG é a força motriz termodinâmica de cristalização. O vidro é representado nesta analogia por uma bola aderida na parede do poço de potencial acima do mínimo. A cristalização é, comumente, precedida por processos de estabilização. A força termodinâmica de estabilização (ΔG_s) está também indicada.

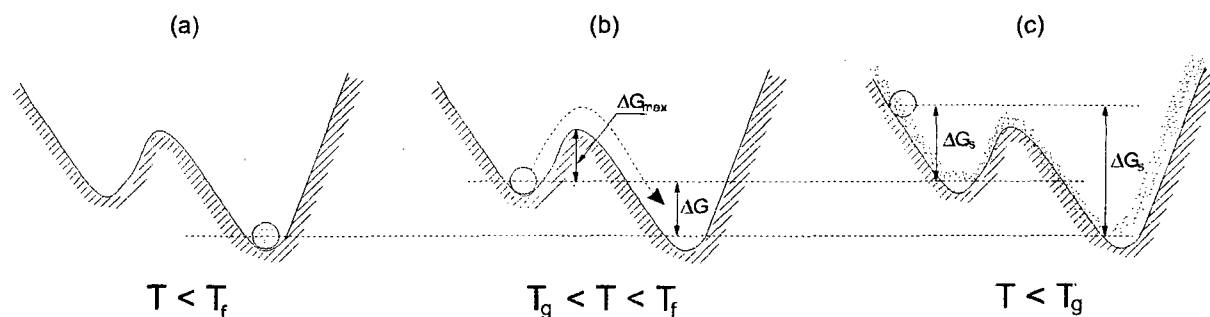


Figura 2- Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f^{iii}$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c). GUTZOW & SCHMELZER (1995)

A Figura 3, FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), mostra a diferença entre um sólido cristalino e um vidro, comparando um esquema da rede cristalina de SiO_2 (a) com a de um retículo aleatório de sílica vítrea (b). Os cátions de Si^{4+} encontram-se ligados aos íons de O^{2-} , através de seus vértices, formando grupos tetraédricos (SiO_4). Segundo a teoria de Zachariasen, a diferença entre o caso (a) e o (b) não está nas unidades poliédricas (tetraedros Silício-Oxigênio), mas na sua orientação relativa.

ⁱⁱⁱ Temperatura de fusão.

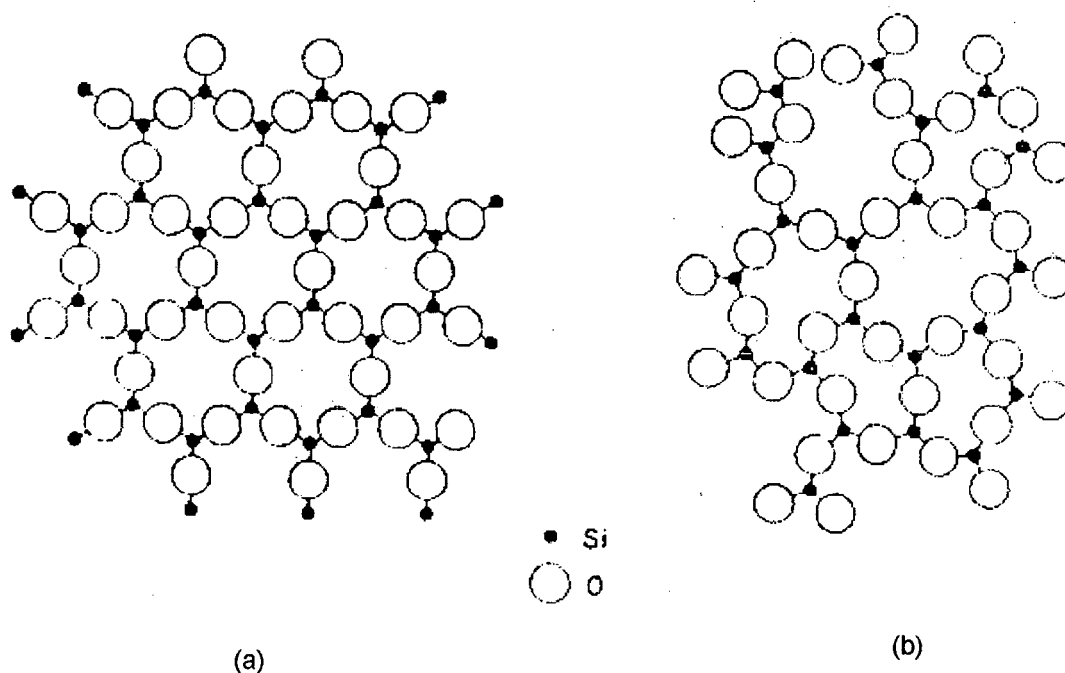


Figura 3- Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b). RENAU (1994).

A Figura 3 (b) mostra que no vidro de sílica todos os íons O^{2-} estão ligados com cátions Si^{4+} , e por isso os íons oxigênios são chamados de “pontes”, mas a ligação Si-O-Si é rompida pela introdução de algum outro óxido. Este rompimento ocorre para o cátion se posicionar na estrutura, e resulta em dois oxigênios não ponte (um do óxido adicionado e outro que estava ligado ao silício).

Tabela 1 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes do vidro de cinza volante FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

Cátions	Raio Iônico [Å]	Índice de Coordenação	Intensidade de Campo
Si	0,39	4	1,56
Al	0,57	4	0,97
Al	0,57	6	0,84
Ti	0,64	6	1,25
Mg	0,78	6	0,45
Ca	1,06	8	0,33
Li	0,78	6	0,23
Na	0,98	6	0,19
K	1,33	8	0,13

A influência de cada cátion na estrutura da sílica é uma função do seu raio iônico R^+ e de sua carga Z , ou seja, da sua intensidade de campo $Z/(R^+)^2$. A intensidade de campo pode ser vista como o poder polarizante do cátion sobre o ânion Oxigênio. A Tabela 1 mostra os valores, obtidos por DIETZEL (1942), de raio iônico, carga iônica e intensidade de campo para os principais cátions constituintes do vidro derivado de cinzas volantes.

Segundo FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), os cátions foram classificados em função da sua atuação nos vidros. A classificação destes íons é feita em três classes:

(i) Formadores de retículo: são os responsáveis pela formação do retículo, onde os cátions e os oxigênios encontram-se ligados entre si, originando ilhas estáveis, dentro de uma estrutura de alta viscosidade. Os cátions formadores são os de alto valor de intensidade de campo, como o Si. Observa-se que ele é um cátion de pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam de alto valor de enlace. O baixo valor de índice de coordenação deste cátion contribui para que estas poucas ligações sejam de alta energia.

(ii) Modificadores de retículo: os cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a sua viscosidade.

(III) Intermediários ou anfóteros: entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículo, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podem agir como modificadores quando o meio for favorável. No exemplo do Al_2O_3 , pode se formar AlO_6 quando o meio for rico em álcalis e íons oxigênios do tipo não-ponte.

GUTWOW & SCHMELZER (1995), destacam que a visão das ações dos íons em vidros são feitos baseados na ação dos íons isoladamente. Pouco se sabe do comportamento real destes íons em sistemas multicomponentes.

A introdução de íons no retículo de sílica, na forma de óxidos modificadores, os quais possuem raio iônico maior que o do retículo, determina a ruptura deste. A Figura 4 mostra uma estrutura de sílica com adição do óxido alcalino Na_2O , onde é possível verificar que os cátions modificadores Na^+ tendem a se alojar nos espaços vazios dentro do retículo, ligando-se a um oxigênio não-ponte e exercendo atração aos demais íons circundantes.

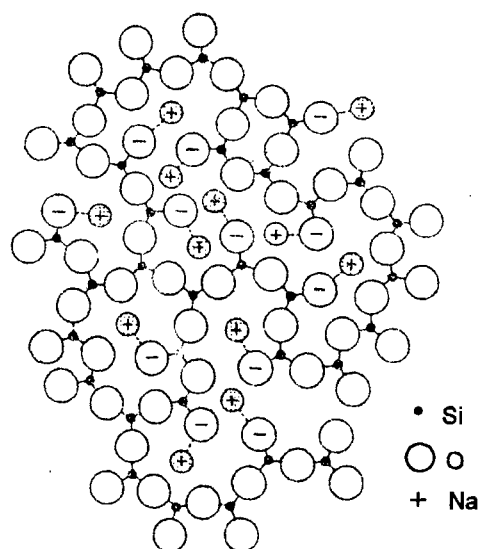


Figura 4- Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênios não ponte. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

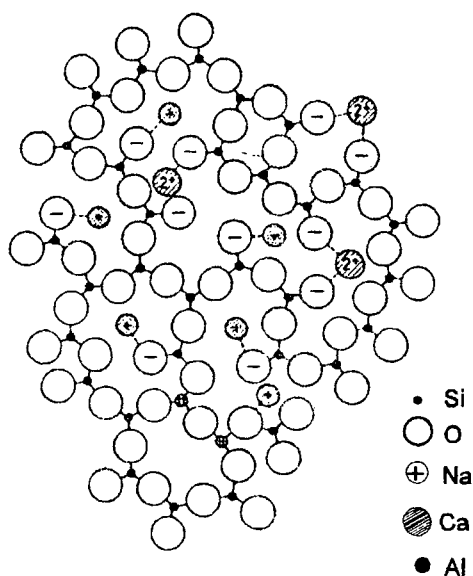


Figura 5 - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} . FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

O aumento de fragmentação é observado através da diminuição da temperatura de amolecimento do vidro e da perda de sua rigidez mecânica. Os óxidos alcalino-terrosos, com seus íons bivalentes, determinam uma menor fragmentação na estrutura vítrea, pois seus cátions funcionam como íons pontes entre dois oxigênio não-ponte. Este fato pode ser observado na Figura 5, onde verifica-se um reticulado menos fragmentado que o da Figura 4.

De acordo com TAYLOR (1986), o vidro comporta reações polares e apolares de maneira irregular. Isto explica o fato do vidro não ter uma temperatura de fusão, mas uma larga faixa de transição, já que as ligações químicas não se rompem concomitantemente.

2.3. A cristalização de vidros ou devitrificação

Genericamente a cristalização de um vidro é a consequência do processo de formação de uma ou mais fases sólidas estáveis, com ordenação geométrica regular, a partir de uma fase estruturalmente desordenada.

De acordo com VICENTE MINGARRO et alii (1993) e FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), as substâncias vítreas quando são efetivamente resfriadas abaixo de sua temperatura “liquidus”, encontram-se congeladas em um estado de superesfriamento com um conteúdo energético maior que o correspondente a seu equilíbrio termodinâmico, podendo evoluir, em condições favoráveis. Este fenômeno se dá em virtude da tendência do sistema em diminuir sua energia. Nestas circunstâncias, a diminuição de ΔG ocorre pela cristalização e é denominada de “devitrificação”, já que constitui um fenômeno que se opõe à própria natureza do vidro.

Os principais mecanismos que governam o processo de devitrificação foram estabelecidos por TAMMANN (1933): a nucleação ou a formação de núcleos cristalinos estáveis e o crescimento cristalino ou a deposição posterior de elementos sobre os núcleos primários.

2.4. A cristalização volumétrica

STRNAD (1986), afirma que se a cristalização ocorre a partir de núcleos dispersos por todo o volume do vidro, então esta é denominada cristalização

volumétrica. A existência de elevada densidade de núcleos no volume é uma das condições básicas para a preparação de materiais vitro-cerâmicos.

Segundo VICENTE MINGARRO et alii (1993), a nucleação pode ser definida como o processo termodinâmico e cinético, em virtude dos quais se dá origem, em meio a uma estrutura desordenada, a agrupamentos atômicos cristalinos de dimensões iguais ou superiores ao raio crítico (r_c), limitante para sua estabilidade.

De acordo com VICENTE MINGARRO et alii (1993), STRNAD (1986), FERNÁNDEZ NAVARRO (1985) e CAMPOS & DAVIES (1978), a nucleação é subdividida em dois tipos:

- a) nucleação homogênea - se os núcleos se originam a partir dos próprios constituintes elementares, ou seja, da mesma composição química que a fase cristalina que se desenvolve sobre eles;
- b) nucleação heterogênea - se os núcleos formam-se sobre partículas já existentes de composição alheia ao dos elementos do cristal.

2.4.1. A nucleação homogênea

Segundo STRNAD (1986), a ocorrência de nucleação arbitrariamente por todo o sistema com posições não preferenciais para formação de núcleos é denominado nucleação homogênea. Assim, uma condição necessária para a fase original é que seja química, estrutural e energeticamente homogênea, sem quaisquer defeitos. Entretanto, toda fase real contém alguns defeitos, sendo questionável se a nucleação homogênea pode realmente existir na prática.

Os núcleos formados como resultado de flutuações de energéticas e composicionais podem geralmente variar sua forma, tamanho, estrutura e composição e podem, não necessariamente, ser internamente homogêneos (química e estruturalmente). O modelo mais simples é a teoria clássica da nucleação homogênea, baseada na suposição que o núcleo é internamente homogêneo e tem a mesma estrutura e composição química da nova fase formada.

Segundo FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), a formação de núcleos, abaixo da temperatura "liquidus", requer que se produza uma acumulação local de componentes e que estes se agrupem de acordo com o princípio de ordenação correspondente a um

determinado agrupamento cristalino, condicionados por efeitos de flutuações de composição e de temperatura coincidentes, em um dado momento e em um certo elemento de volume, para um número suficiente de moléculas.

A formação de uma fase cristalina causa uma variação da energia livre do sistema ou total (ΔG_T), dada por dois termos, um negativo que corresponde a energia de cristalização liberada por unidade de volume ao produzir-se a cristalização e outro, de sinal contrário, que representa o trabalho necessário para a criação de uma nova superfície.

Considerando a formação de núcleos esféricos e de raio “r”, a variação de energia livre será dada pelo balanço energético; FERNÁNDEZ NAVARRO (1985) :

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

onde:

σ = tensão superficial na interface núcleo/matriz;

ΔG_V = energia livre volumétrica.

Dependendo se no balanço anterior, dado pela equação 1, predomine o valor do primeiro ou do segundo termo, a nucleação estará favorecida ou impedida respectivamente.

Na formação de uma fase cristalina ocorre uma diminuição da energia livre que favorece a estabilidade do núcleo. Entretanto, se o raio deste for muito pequeno e, portanto, sua superfície muito grande com respeito ao seu volume, predominará o termo correspondente à energia superficial. Sendo assim, como o balanço resulta positivo, a energia livre do sistema aumentará e o núcleo não será estável, ou seja, voltará a dissolver-se. As condições de sobrevivência só se darão quando, estatisticamente, produzir-se um agrupamento molecular suficientemente grande que permita a formação de um núcleo estável, cujo raio seja igual ou superior ao raio crítico exigido para a sua estabilidade. Quando o raio dos núcleos alcança o valor crítico, predomina o termo correspondente a energia de cristalização, ou seja, que conduz o sistema à diminuição da energia total e à estabilidade.

O raio crítico (r_c) dos núcleos corresponde à variação máxima de entalpia livre. Desta forma, derivando esta em relação a “r”, igualando-se a zero e substituindo-a na

e.

equação 1, obtêm-se a variação máxima de energia livre que equivale a energia de ativação necessária para vencer a barreira da nucleação.

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (2)$$

A variação de ΔG_T em função da temperatura depende principalmente da variação de ΔG_V , a qual é diretamente proporcional ao grau de superesfriamento $T_I - T_N$:

$$\Delta G_V = \frac{T_I - T_N}{T_I} L \quad (3)$$

Onde:

T_I = temperatura liquidus

T_N = temperatura de nucleação

L = calor latente de fusão da fase cristalina por unidade de volume

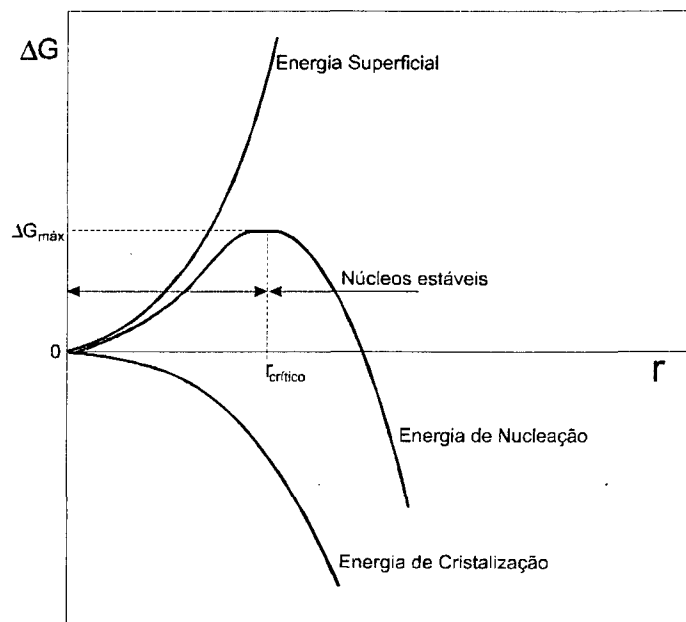


Figura 6 -Variação da energia livre de nucleação em função do raio dos núcleos. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

Quanto menor o grau de superesfriamento, ou quanto mais próximo a temperatura de nucleação estiver da temperatura “liquidus”, menor será ΔG_V e maior a energia ΔG_{\max} necessária para a formação de núcleos, que segundo APPEM (1949) em NAVARRO (1985), é inversamente proporcional ao quadrado do grau de

superesfriamento. No caso limite, tanto a energia livre ΔG_{\max} como o raio crítico teriam um valor infinito.

A frequência de nucleação I , ou seja, o número de núcleos formados por unidade de volume na unidade de tempo à temperatura T , depende da probabilidade de agrupamento molecular para constituir um núcleo estável, e da energia de ativação para a difusão, E_D , necessária para o acoplamento, através do corpo, dos componentes químicos necessário ao núcleo para seu desenvolvimento, dada pela equação 4.

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max} + E_D}{KT}\right) \quad (4)$$

onde:

A = fator de frequência;

K = constante de Boltzmann.

2.4.2. A nucleação heterogênea

A existência de partículas estranhas à fase nucleante pode produzir modificações favoráveis ao trabalho de formação de núcleos. A preexistência de superfícies, sejam estas impurezas oriundas ou não das paredes do recipiente de fusão e bolhas contidas no fundido, reduzem a energia interfacial σ , e portanto o valor da variação de entalpia livre relativamente a do processo de nucleação homogênea.

Segundo STRNAD (1986), a nucleação heterogênea envolve a formação do núcleo de uma nova fase a partir da superfície de um limite de fase já existente. Na cristalização volumétrica de materiais vitro-cerâmicos é necessário que as posições de nucleação estejam uniformemente distribuídas por todo o volume do vidro inicial. Se a nucleação ocorrer em um limite de fase, entre a superfície do recipiente ou ar e o vidro e então, proceder sua cristalização da superfície para o interior da amostra (volume), a mesma é denominada cristalização superficial.

Em sistemas onde a nucleação homogênea da fase requerida não ocorre ou ocorre a baixas taxas, uma pequena adição de uma substância adequada (agente nucleante), pode conduzir para a cristalização volumétrica a uma alta taxa de nucleação. O mecanismo de nucleação heterogênea a partir da adição de um agente nucleante pode ser explicado pela diminuição da barreira termodinâmica à nucleação.

A influência da fase heterogênea pode ser avaliada pelo ângulo de contato, θ , entre ela e a matriz (fundido), Figura 7. O valor deste ângulo é definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fases:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad (5)$$

onde:

σ_{HF} = tensão interfacial entre a heterogeneidade e o fundido (vidro);

σ_{HC} = tensão interfacial entre a heterogeneidade e a fase cristalina primaria;

σ_{CF} = tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase fundida (núcleo cristalino).

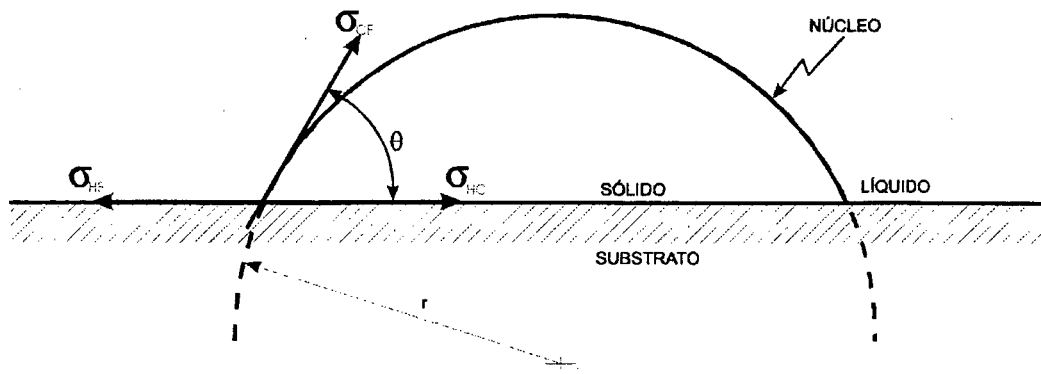


Figura 7 - Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato (heterogeneidade), mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas. STRNAD (1986) e CAMPOS & DAVIES (1978).

O ângulo de molhamento é, de acordo com a equação (5), decisivo para determinar se a superfície estranha é apropriada ou não para formação de núcleos.

De acordo com VICENTE MINGARRO (1993) e FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), a variação máxima de entalpia livre para a nucleação em um processo heterogêneo pode ser expressa em função do que se requer em um processo de nucleação homogêneo, por intermédio de um fator de proporcionalidade f_θ .

$$(\Delta G_{max})_{het} = \Delta G_{max} f_\theta \quad (6)$$

onde o valor de f_θ é dado por:

$$f_\theta = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (7)$$

De acordo com STRNAD (1986), a existência de uma absoluta falta de afinidade entre a heterogeneidade e a fase nucleante consistiria em um valor de $\theta = 180^\circ$ e resultaria em $f_\theta = 1$, indicando que o trabalho de nucleação seria o mesmo que o de um processo de nucleação homogêneo, equação 2. Por outro lado, todas as heterogeneidades com um ângulo de molhamento de $\theta < 180^\circ$ podem ser consideradas como nucleadores potenciais, Figura 8, onde no caso mais extremo, se a afinidade entre as fases for ideal, $\theta = 0$ e $f_\theta = 0$, o trabalho de nucleação também seria nulo.

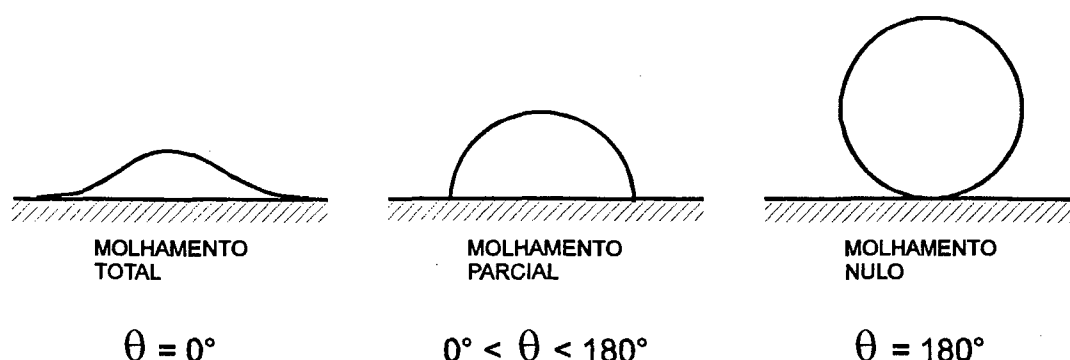


Figura 8 - Casos limites de molhamento entre o núcleo e o substrato na nucleação heterogênea. CAMPOS & DAVIES (1978).

As heterogeneidades com ângulos de molhamento de $\theta < 100^\circ$ apresentam um efeito considerável no aumento da taxa de nucleação. O ângulo de molhamento diminui quando a energia interfacial, entre a heterogeneidade e o núcleo formado é pequena. Assim, um arranjo atômico similar do núcleo e da heterogeneidade com forças de ligação no contorno de fase é favorável à nucleação heterogênea.

A energia interfacial entre duas fases sólidas é considerada como a soma de duas contribuições - aquela da atual ligação química e aquela da energia resultante de seu arranjo geométrico. TURNBULL & VOUNEGUT (1952), assumiram que, do ponto de vista do arranjo geométrico das ligações durante a nucleação heterogênea, a energia interfacial entre a superfície da heterogeneidade e os núcleos é mínima, quando o parâmetro de rede de ambas as fases são idênticos ou que a proporção do desvio na simetria da rede (desalinhamento), δ , é pequeno (equação 8).

$$\delta = \frac{a_s - a_N}{a_N} \quad (8)$$

onde a_s e a_N são as distâncias interatômicas da heterogeneidade e do núcleo formado respectivamente. Quando o contorno das fases são correspondentes geometricamente, Figura 9 (a), a fase é definida coerente.

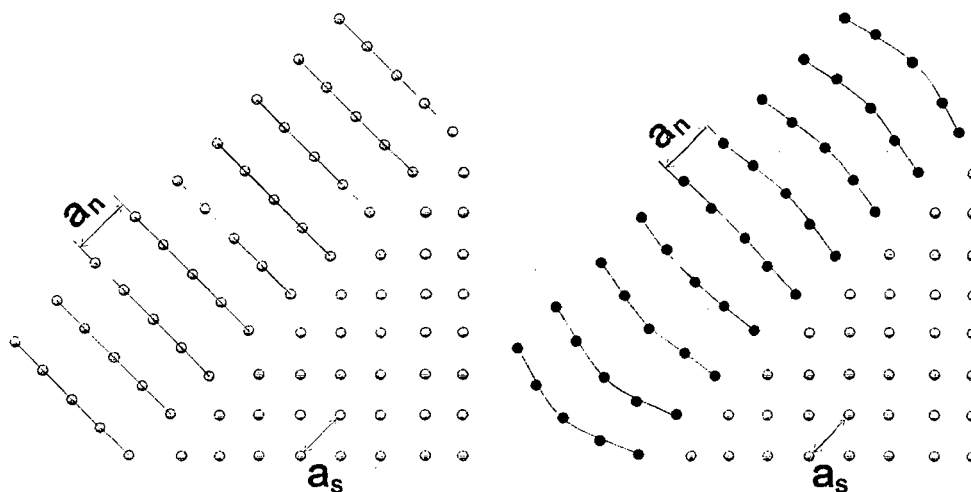


Figura 9 - Interface coerente entre duas fases: (a) com alinhamento perfeito, (b) com leve desalinhamento. STRNAD (1986).

De acordo com STRNAD (1986), se δ é pequeno, a interface também será coerente, Figura 9 (b), mesmo contendo leves desvios na simetria da rede (do núcleo em relação à heterogeneidade), sendo compensados por distorções elásticas na rede cristalina. Para que o crescimento orientado da fase cristalina possa ser possível, a energia interfacial de um contorno coerente deve ser pequena. O crescimento de um cristal na superfície de outro, em uma fase com orientação cristalográfica definida, é denominado crescimento epitaxial.

2.4.3. O crescimento cristalino

Em condições favoráveis os núcleos que alcançam a estabilidade podem continuar crescendo formando a nova fase cristalina. O processo de crescimento depende, muito mais que a nucleação, das possibilidades de transporte dos constituintes (elementos químicos), até o cristal em desenvolvimento.

Segundo VICENTE MINGARRO et alii (1993), a velocidade de crescimento que os cristais apresentam, da mesma forma que a nucleação, passa por um máximo em sua variação com a temperatura, Figura 10.

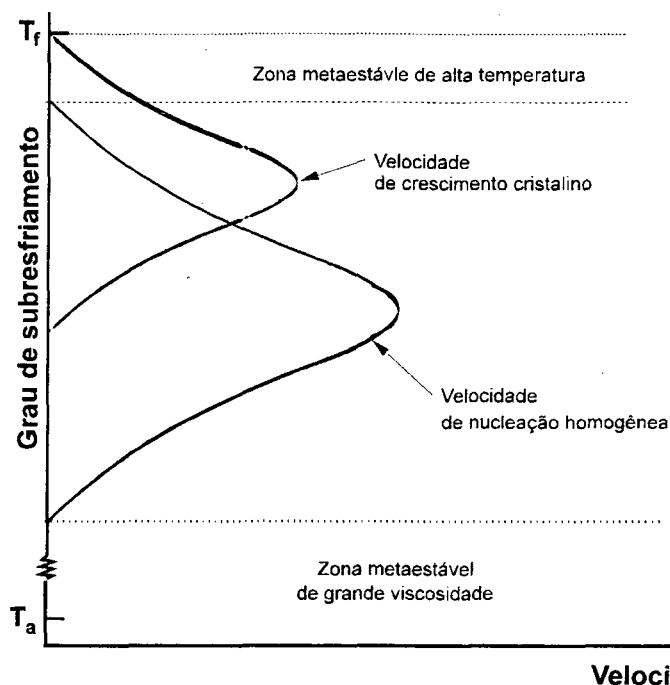


Figura 10 - Ilustração da influência do grau de superesfriamento sobre a velocidade de nucleação homogênea e crescimento cristalino, McMILLAN (1979).

A temperaturas elevadas o crescimento é pequeno, como consequência da dificuldade para dissipar do sistema o calor de cristalização liberado, ou seja, na zona metaestável de alta temperatura os núcleos formados não tem o tamanho crítico necessário para a sua estabilidade e se dissolvem no fundido e a temperaturas baixas, que favoreceria esta liberação, seu crescimento se vê dificultado pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro, que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal.

A velocidade de crescimento do cristal (V_c), definida como o número de constituintes depositados por unidade de tempo e superfície sobre um núcleo, é dada por:

$$V_c = aA \left[\exp \frac{-E_d}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (9)$$

onde: a = crescimento linear do cristal;

A = fator de frequência;

E_D = energia de ativação para a difusão;

R = constante dos gases;

T = temperatura

Sendo $\Delta G = \frac{T_l - T}{T_l} L$, onde:

$T_l - T$ = grau de superesfriamento;

T_l = temperatura liquidus;

L = calor latente molar de fusão.

Os máximos das curvas de velocidade de nucleação e crescimento de cristais não são coincidentes. Em geral, a primeira situa-se a temperaturas mais baixas que a de crescimento cristalino. A cinética com que transcorrem ambos os processos influi decisivamente sobre o resultado final da cristalização. Se o aquecimento ou resfriamento é conduzido com rapidez nas imediações da temperatura que corresponde a velocidade de máxima nucleação e lentamente no intervalo em que é máximo o crescimento cristalino, se obterá um pequeno número de cristais de tamanho elevado. Pelo contrário, um aquecimento ou resfriamento lento na zona de máxima velocidade de nucleação conduzirá a formação uniforme de numerosos cristais. Desta forma, é muito importante a determinação da curva de aquecimento ou resfriamento do vidro, em alguns casos para evitar a devitrificação indesejada, e em outros, para obtê-la controladamente.

2.4.4. O efeito dos agentes nucleantes

Segundo VOGEL (1979), uma das características de vidros para obtenção de materiais vitro-cerâmicos é que estes contenham concentrações pequenas de aditivos que promovam a nucleação (catalisadores), tais como, fluoretos, fosfatos, TiO_2 , ZrO_2 , entre outros.

De acordo com STRNAD (1986), as substâncias que possibilitam ou aceleram a nucleação volumétrica são denominadas agentes nucleantes. O grupo de agentes nucleantes que são normalmente adicionados nos vidros em quantidades pequenas (0,01 a 1% em massa), tais como, Ag, Au, Pt, Rh, Pd, Cu, têm baixa solubilidade em

silicatos fundidos e seus íons dissolvem-se exibindo uma tendência para ser reduzidos para o estado metálico. O mecanismo de ação destes agentes nucleantes ao aumentar a taxa de nucleação da fase cristalina principal é, provavelmente, baseado na nucleação heterogênea, discutida em 2.4.2. Um segundo grupo de agentes nucleantes inclui aqueles que são adicionados aos vidros em grande quantidade (no máximo até 20% em massa) para alcançar o efeito requerido. Este grupo inclui agentes nucleantes típicos, especialmente TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , SnO_2 e um número de outras substâncias, como Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , sulfitos (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd), ou da combinação destas; as quais têm sido utilizadas como agentes nucleantes efetivos na iniciação da nucleação volumétrica. O conhecimento do mecanismo de nucleação envolvendo estes tipos de agentes nucleantes é limitado, já que envolvem um número de variáveis dependentes das propriedades químicas e físicas do mesmo, da composição do vidro inicial, do tratamento térmico e da história térmica. Frequentemente, a composição cristalinas do núcleo forma solução sólida contendo além do agente nucleante e alguns componentes do vidro (MgO.TiO_2 , $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Outro caso é quando o agente nucleante por si só, (ZrO_2 , CaF_2), é a primeira fase cristalina precipitada. Então, a nucleação heterogênea da fase cristalina principal ocorre pela separação primeiramente de agentes nucleantes, similarmente como no caso dos metais raros anteriormente citados.

2.5. Os tipos de processos térmicos para devitrificação

VICENTE MINGARRO et alii (1993), afirma que a devitrificação controlada pode ser realizada através de tratamentos térmicos adequados dentro de um único ciclo de fusão - resfriamento ou obtendo-se primeiramente o vidro e provocando, posteriormente, a devitrificação mediante os ciclos de nucleação e cristalização correspondentes. No primeiro caso, fala-se do *processo petrúrgico*, Figura 11, que consiste em obter materiais vitro-cerâmicos segundo ciclos térmicos similares aos processos naturais do gênero mineral, ou seja, a partir da nucleação e cristalização de um fundido desde sua temperatura "liquidus" e durante seu resfriamento até a temperatura ambiente (cristalização primária de um fundido).

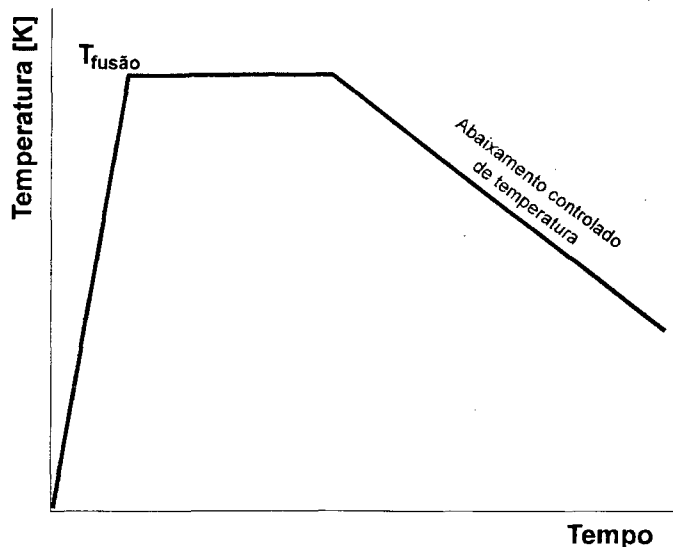


Figura 11 - Processo petrúrgico. [Cristalização primária de um vidro: obtenção do vidro e tratamentos térmicos posteriores se incluem dentro de um único processo de resfriamento]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).

Neste processo é necessário um rigoroso controle da composição química inicial, a qual deve favorecer a obtenção de fundidos, nos quais possam cristalizar-se fases com facilidade de substituição isomorfa, já que a devitrificação dependerá da capacidade dos constituintes de auto organizar-se e formar estruturas cristalinas estáveis.

Em geral, o processo consiste na fusão e homogeneização do fundido seguido de um ciclo de resfriamento lento, apropriado para conseguir a devitrificação das fases cristalinas majoritárias.

No segundo caso fala-se do *processo vitro-cerâmico*, Figura 12, que consiste em promover a devitrificação em um vidro previamente obtido, mediante tratamentos de nucleação e cristalizações controlados (cristalização secundária de um vidro).

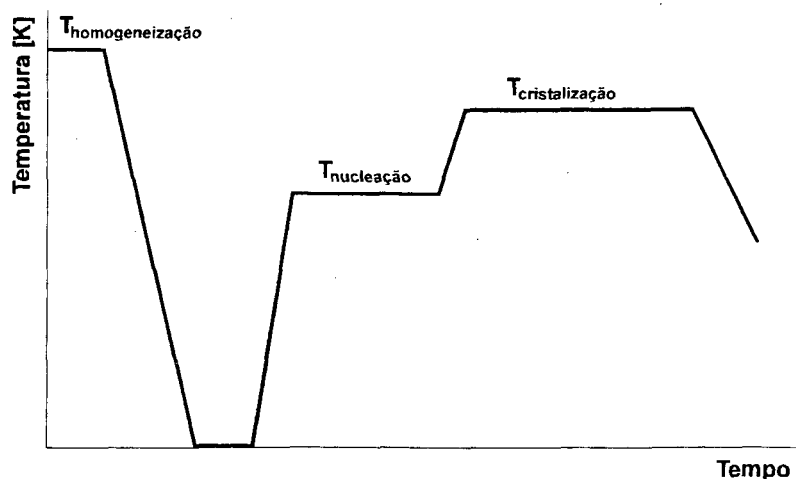


Figura 12 - Processo vitro-cerâmico. [Cristalização secundária de um vidro: aplicação de ciclos térmicos posteriores e distintos ao da obtenção do vidro]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).

Em ambos os processos (vitro-cerâmico e petrúrgico), é usual a adição de agentes nucleantes nas composições originais, sobretudo para favorecer a cristalização, naqueles sistemas que dão lugar a vidros muito estáveis e, portanto, apresentam uma baixa tendência à devitrificação. O uso de agentes nucleantes é geral, mesmo em vidros com alta tendência à cristalização (como os formados a partir de rochas, minerais e resíduos industriais). O uso se justifica mais para o refino da microestrutura e melhoria das propriedades mecânicas que para provocar a nucleação.

2.6. Quantificação de fases a partir de um diagrama ternário

Uma grande ferramenta para a obtenção de fases vitro-cerâmicas, ou seja, o estabelecimento da adequada composição da massa vítrea (proporções adequadas das matérias-primas de partida) pode ser solucionado pelo estudo termodinâmico do problema. Dependendo da quantidade de componentes, pode-se estabelecer desde simples diagramas monofásicos, binários, ternários e até mesmo quaternários. É importante salientar que o estudo de diagramas de fase com mais de três componentes é muito complexo, já que o instrumento (papel) limita-se a duas dimensões e o raciocínio humano se limita a três

No caso específico de três dimensões (diagramas ternários), a estimativa das fases tem como base três componentes (genericamente "A", "B" e "C"). É interessante

se buscar nestes diagramas regiões de baixo ponto de fusão (região eutética). Para massas vítreas obtidas a partir de matérias-primas sintéticas (puras), a estimativa do percentual de cada componente é simples, conforme os cálculos abaixo:

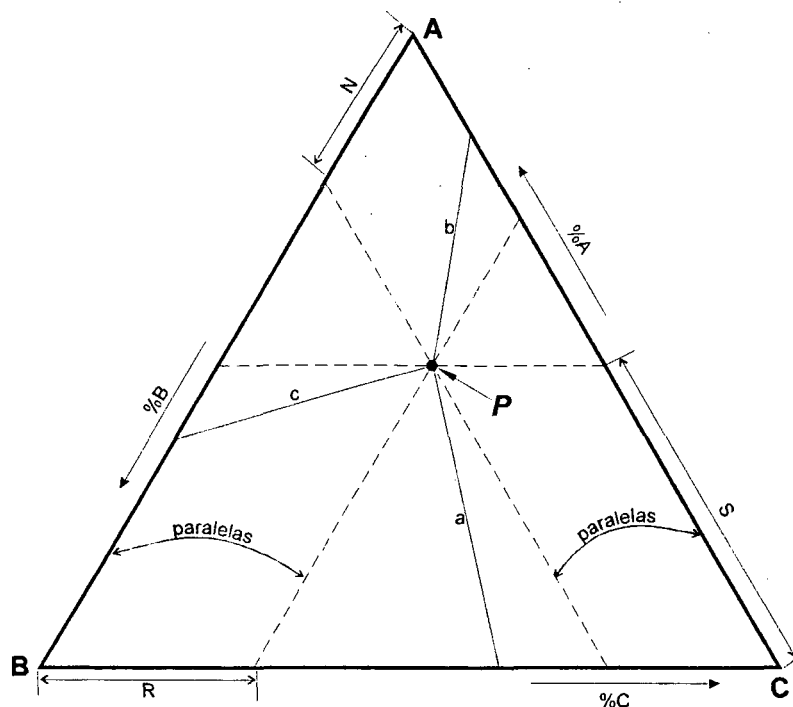


Figura 13 - Cálculo das percentagens no diagrama ternário, para um ponto *P*.

As linhas “a”, “b” e “c”, ligam pontos eutéticos dos diagramas binários “AB”, “BC” e “AC”, a um ponto eutético representado tridimensionalmente no diagrama ternário, onde coexistem os componentes “A”, “B”, “C” e a fase líquida.

Para um ponto *P* (preferencialmente próximo a um ponto eutético), mostrado no diagrama, podemos calcular os percentuais de cada componente, pelas equações que seguem abaixo (regra da alavanca):

$$\%A = \frac{SC}{AC} \quad \%B = \frac{AN}{AB} \quad \%C = \frac{BR}{BC} \quad (10)$$

$$AC = AB = BC = 1 \quad (11)$$

$$\%A + \%B + \%C = 100\% \quad (12)$$

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad (13)$$

No caso de subprodutos industriais e minerais, geralmente, a elevada quantidade de óxidos, na sua maioria com teores baixos (quando comparados com os componentes majoritários), torna difícil a interpretação termodinâmica. Para efeito de avaliação termodinâmica, sugere-se considerar apenas os componentes majoritários

destes minerais ou subprodutos, para estimar a fase vitro-cerâmica final. Os cálculos anteriores podem então ser também aplicados.

É importante ressaltar que os componentes de baixo teor, “dissolvidos” em “A”, “B” e “C” (majoritários) podem induzir o sistema a regiões do diagrama ternário não esperadas. Outro fator importante é a interação da massa vítrea com o cadinho utilizado para fusão, pois o mesmo pode causar o mesmo efeito.

2.7. A classificação de vitro-cerâmicos em função das matérias-primas de partida

Segundo BEREZHNOI (1970), a ampla gama de materiais obtidos da devitrificação de vidros recebe o nome geral de “vitrocerâmica” na Europa continental, “glass-ceramic” nos Estados Unidos da América e na Grã Bretanha, “sital” ou “sital” na Rússia, “vitroporcelana” na Romênia e “cuasicerâmica” na Polônia. Desta maneira, há de se tomar o devido cuidado quanto ao termo “vitro-cerâmico” (adotado em português), já que na literatura técnica o significado pode ser distinto.

③ [De acordo com VICENTE MINGARRO et alii (1993), segundo a natureza das matérias-primas utilizadas na fabricação de vitro-cerâmicos, estes podem ser classificados como :

- Vitro-cerâmicos técnicos - São geralmente obtidos a partir de matérias-primas utilizadas na fabricação da maioria dos vidros comerciais. São agrupados segundo o componente majoritário: Li, Mg, B, Ba, e outros.
- Vitro-cerâmicos de escórias - São fabricados a partir de escórias de origem metalúrgica.
- Vitro-cerâmicos de cinzas - São obtidos a partir das cinzas de combustão de sólidos e resíduos industriais.
- Materiais petrúgicos - Aqueles cuja matéria-prima é constituída por rochas, minerais e misturas de ambas.

É importante ressaltar que os materiais vitro-cerâmicos obtidos a partir de matérias-primas naturais (materiais obtidos a partir de escórias, rochas e minerais), são considerados globalmente como materiais petrúgicos (ou sitals); o que não é de

Tabela 2 - Exemplos de composições de propriedades de materiais vitro-cerâmicos baseados no sistema $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ com cordierita como fase cristalina principal. STRNAD (1986).

Composição (% em massa)	1	2	3	4	5
SiO_2	45,5	42,8	46,7	50,2	58,1
Al_2O_3	30,5	30,2	28,9	26,5	19,1
MgO	12,5	14,0	13,3	11,9	13,7
TiO_2	11,5	13,0	10,2	11,4	9,1
LiO_2	-	-	0,9	-	-
TT, °C (h)	1345 (1)	1200 (1)	1300 (16)	1250 (2)	1300 (16)
$\alpha_{20-300^\circ\text{C}} \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	14,1	16,5	17,7	21,5	63,3
TD, °C	1370	-	-	1300	-
RF, MPa	241,5	154,6	128,8	193,2	215,7
Fases Cristalinas	cordierita rutilo	cordierita $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$	cordierita $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$	cordierita rutilo	cordierita $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ cristobalita

TT = temperatura de tratamento térmico

TD = temperatura de deformação

RF = resistência a flexão

- = não determinado

Os vitro-cerâmicos derivados deste sistema são caracterizados por uma baixa expansão térmica, alta resistência mecânica, elevada estabilidade a altas temperaturas, boas propriedades dielétricas e transparência a microondas.

2.8.2. O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

Do ponto de vista da composição química da fase cristalina principal, este sistema pode ser considerado como uns dos mais importantes para obtenção de materiais vitro-cerâmicos, onde o fundido inicial pode ser alcançado a partir de escórias metalúrgicas. O diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ é apresentado na Figura 15. Alguns exemplos de composições adequadas para a produção de materiais vitro-cerâmicos baseadas no sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ são mostrados na Tabela 3.

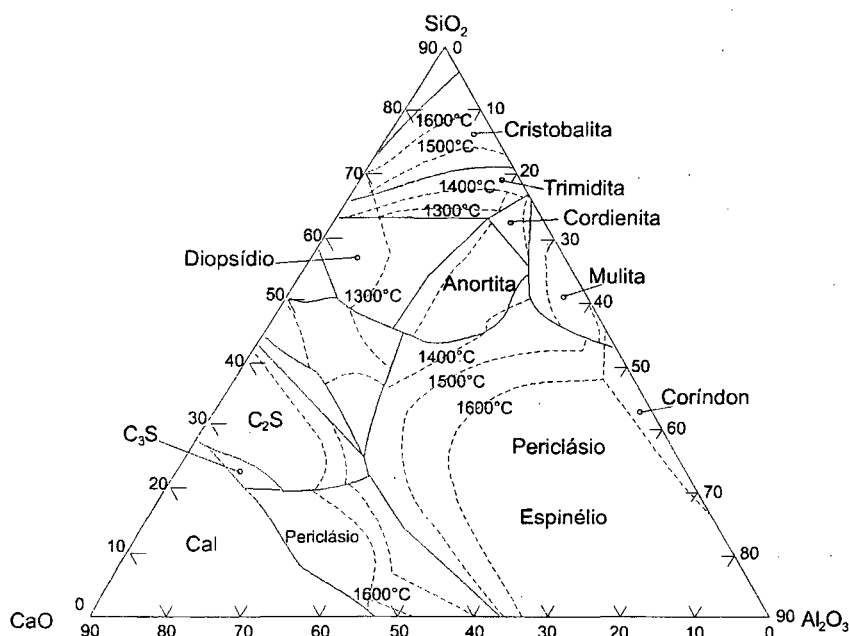


Figura 15 - Diagrama de fase do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. LEVIN (1974).

Tabela 3 - Exemplos de materiais vitro-cerâmicos baseados no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, STRNAD (1986).

Composição (% em massa)	1	2	3	4
SiO_2	27,56	46,85	54,3	71,1
Al_2O_3	35,1	13,27	17,7	12,5
CaO	19,28	21,85	17,8	5,3
TiO_2	18,0	18,0	11,1	11,1
TT, °C (h)	750 (5), 950 (1)	750 (5), 950 (1)	1200 (1)	1300 (16)
Fases cristalinas	anortita, sfeno, wolatonita	anortita, sfeno	anortita, sfeno, cristobalita	cristobalita, anortita, rutilo
$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	69 (100-900°C)	72 (100-550°C)	-	-

TT = temperatura de tratamento térmico

As fases derivadas deste sistema, em geral, apresentam como propriedades uma boa resistência mecânica, resistência ao ataque químico e uma excelente resistência à abrasão.

2.8.3. O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$

Segundo STRNAD (1986), algumas das fases cristalinas importantes no sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, por exemplo, eucritita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), espodumeno

($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) e petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$), encontram-se no diagrama ternário dentro da região vítrea, Figura 16.

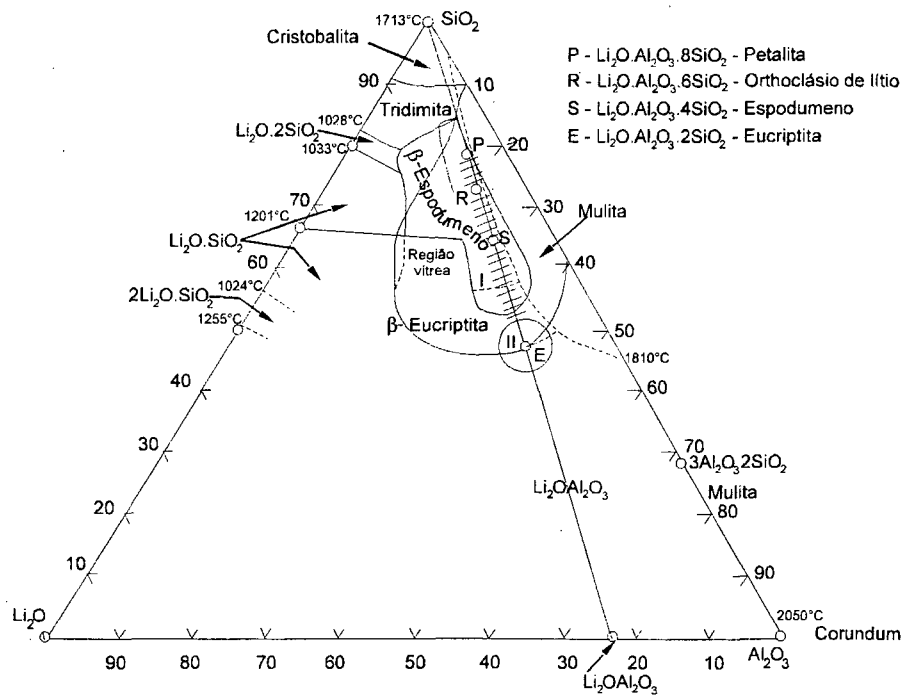


Figura 16 - Diagrama de fase para o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ com as regiões de ocorrência de vidros e petalita (P), Li-ortoclásio (R), espodumeno (S) e eucryptita (E) e com regiões de expansão térmica negativa (I e II). VOLF (1984).

Segundo STRNAD (1986), as substâncias vitro-cerâmicas baseadas no sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ são principalmente substâncias com coeficiente de expansão térmica baixo, Figura 17. O tipo de fase cristalina depende primeiramente da composição inicial, do tratamento térmico e dos agentes nucleantes empregados.

O agente nucleante mais eficiente deste sistema tem sido o TiO_2 ou fases ricas deste.

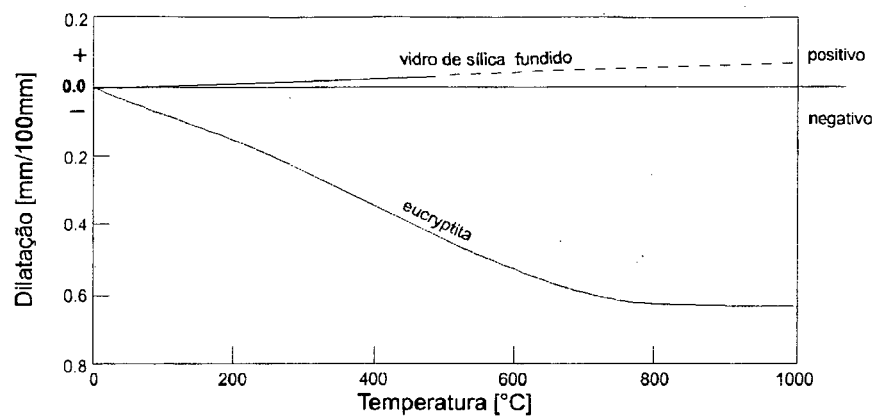


Figura 17 - Curva dilatométrica da eucryptita e sílica vítrea. HUMMEL em VOLF (1984).

2.8.4. Outros sistemas SiO_2 - Al_2O_3 - X

Adicionalmente aos sistemas mencionados acima, existe um número de outros sistemas que podem ser usados para a preparação de materiais vitro-cerâmicos com ampla faixa de propriedades e usos. Entre estes destacam-se ainda as fases cristalinas formadas a partir dos ternários SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O , SiO_2 - Al_2O_3 - BaO e SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As partes experimentais deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV), do Departamento de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), onde se realizou a fusão das cinzas aditivadas com Li_2CO_3 , e no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As cinzas volantes foram cedidas pela ELETROSUL S.A., recolhidas do precipitador eletrostático da Usina Termelétrica Jorge Lacerda.

3.1. Matérias-primas e composições estudadas

3.1.1. Matéria-prima cinza volante

A cinza volante utilizada é o produto da combustão do carvão mineral sub-betuminoso da Usina Termoelétrica Jorge Lacerda (ELETROSUL) e está apresentada nas Tabela 4 e 5. A composição química foi realizada via úmida sendo parte pela técnica de absorção atômica.

Tabela 4- Composição nominal, em óxidos, da cinza volante.

Óxidos	[%]*
SiO_2	54,76
Al_2O_3	28,30
Fe_2O_3	4,23
CaO	1,04
Na_2O	0,33
MgO	1,30
K_2O	2,84
TiO_2	2,42
Li_2O	0,02
S	0,08
Perda ao fogo	3,02

* percentual em massa.

Tabela 5- Composição mineralógica qualitativa da cinza volante.

Composto	Fórmula
Quartzo	SiO_2
Mulita	$3.\text{Al}_2\text{O}_3 . 2 \text{SiO}_2$

A distribuição granulométrica da cinza volante foi realizada por técnica de peneiramento, segundo a norma MPIF Standard 05, e esta apresentada na Tabela 6.

Adotou-se o critério de remoção da fração com teores de material carbonoso detectáveis macroscopicamente. A presença de carbono gera gases que podem permanecer aprisionados dificultando a homogeneidade do vidro. Assim, a fração maior que 212 μm foi então eliminada.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica da cinza volante.

[μm]	[Mesh]	Percentual em massa [%]*
212	65	1,44
150	100	4,07
75	200	16,20
63	250	17,69
53	270	10,10
45	325	24,52
< 45	325	25,98
Total		100 %

* Referente à media de três ensaios

3.1.2. Características Químicas e Mineralógicas da Cinza volante de Partida

A cinza volante utilizada é constituída majoritariamente de duas fases cristalinas, o quartzo (SiO_2) e a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A Figura 18 mostra o difratograma obtido.

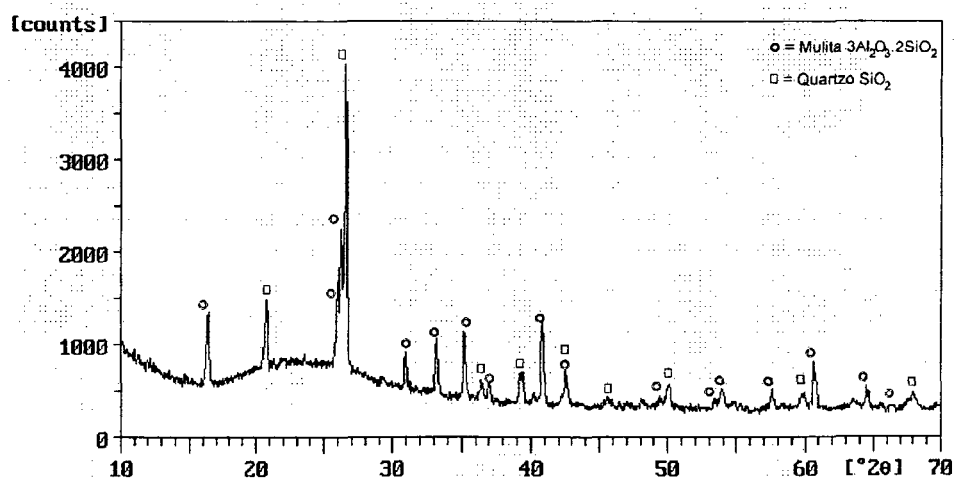


Figura 18 - Difractometria de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), ■, e da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ○, na cinza volante.

Observando a Tabela 4 em 3.1.1, verifica-se que aproximadamente 83% em massa da cinza volante é constituída de SiO_2 e Al_2O_3 , onde o primeiro representa 54,76% da massa total da cinza.

O silício pertence aos elementos formadores de rede, dos quais, os óxidos são capazes de existir no estado vítreo.

VOLF (1984) expõe que apesar da diferença de carga, o íon alumínio (Al^{3+}) é juntamente com o silício, cujo íon é Si^{4+} , um dos elementos típicos que podem compor um material vítreo. Entretanto, ele é incapaz de formar individualmente um vidro, ou seja, seu óxido, o corindum (Al_2O_3). O alumínio apresenta a característica de formar tetraedros em vidros multicomponentes. Os tetraedros $[\text{AlO}_4]$ e $[\text{SiO}_4]$ são de tamanhos similares, de modo que, em reticulados de silicatos o $[\text{AlO}_4]$ é capaz de substituir parcialmente o $[\text{SiO}_4]$, por substituição isomorfa, elevando a fusibilidade da massa vítrea.

3.1.3. Matérias-primas adicionadas à cinza volante

As matérias-primas adicionadas à cinza volante estão especificadas quanto a sua categoria na Tabela 7 (sintéticas) e 8 (minerais).

A granulometria das matérias-primas utilizadas como aditivos adicionados à cinza volante foram efetuadas pela mesma técnica de peneiramento citada anteriormente e são apresentadas na Tabela 9

Tabela 7 - Tipo e composição química das matérias-primas sintéticas adicionadas à cinza volante

Tipo	Composição química
Carbonato de Cálcio	CaCO_3
Carbonato de Lítio	Li_2CO_3
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3

Tabela 8 - Composição nominal em óxidos dos minerais adicionados à cinza volante.

Óxidos	Feldspato Prominex m [%]	Fonolito Lages m [%]	Wolastonita m [%]
SiO ₂	65,5	49,3	48,4
Al ₂ O ₃	17,6	21,5	1,4
Fe ₂ O ₃	0,1	3,1	0,2
CaO	0,4	1,6	47,6
Na ₂ O	4,3	12,0	0,8
MgO	0,2	0,6	ND
K ₂ O	11,6	5,3	ND
TiO ₂	ND	0,4	ND
Perda ao fogo	0,3	6,8	1,1

ND = não detectável

Tabela 9 - Distribuição granulométrica das matérias-primas adicionadas as cinzas volantes

[µm]	[Mesh]	Fonolito [%]*	Feldspato [%]*	Wolastonita [%]*	Carb. de Lítio [%]*	Carb. de Sódio [%]*	Carb. de Cálcio [%]*
> 212	65	15,0	0,0	0,0	14,2	0,2	85,0
> 150	100	37,3	32,9	45,0	38,5	0,6	7,9
> 75	200	34,3	39,4	26,0	35,9	63,8	6,4
> 63	250	6,6	16,3	19,2	9,1	13,5	1,0
> 53	270	2,2	2,6	2,4	1,0	12,5	0,0
> 45	325	3,3	6,6	4,2	0,9	6,4	0,0
< 45	325	1,2	2,2	3,2	0,4	3,0	0,0

* Percentuais em massa referente a média de três ensaios

Como a cinza volante corresponde a uma ampla mistura de óxidos (sendo SiO₂ e Al₂O₃ os majoritários); vários com menor teor agem como fundentes. As matérias-primas adicionadas à cinza volante foram selecionadas segundo critérios de fusibilidade descritos na literatura, de FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), CIOFFI et alii (1994), RENAU (1994), tendo como base diagramas ternários do tipo SiO₂ - Al₂O₃ - X, onde "X" é o terceiro componente do ternário, que é dependente do tipo de aditivo utilizado. Mesmo as composições que se constatou a não possibilidade de se obter massa vítrea foram testadas. No caso dos aditivos minerais, para efeito de interpretação termodinâmica, considerou-se apenas o óxido de maior teor (desconsiderando se os teores de SiO₂ e Al₂O₃). As formulações estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10-Formulações da cinza volante pura e aditivada com matérias-primas sintéticas e minerais.

Formulação	Composição
1	cinza volante < 212 μm
2	Cinza + 8,1 % Li_2CO_3
3	Cinza + 10,0% Feldspato Prominex
4	Cinza + 10,0% Fonolito Lages
5	Cinza + 10,0% Wolastonita
6	Cinza + 10,0% Na_2CO_3
7	Cinza + 28,0% Na_2CO_3
8	Cinza + 8,1% Li_2CO_3 + 10,0% CaCO_3
9	Cinza + 8,1% Li_2CO_3 + 10,0% Feldspato
10	Cinza + 8,1% Li_2CO_3 + 10,0% Fonolito
11	Cinza + 8,1% Li_2CO_3 + 10,0% Na_2CO_3
12	Cinza + 8,1% Li_2CO_3 + 10,0% Wolastonita
13	Cinza + 15,0 % Li_2CO_3

As frações foram pesadas em balança eletrônica de laboratório e homogeneizadas em moinho de bolas tipo periquito. A mistura foi realizada a seco com 50 gramas de material em tempos de 5 min.

3.1.4. Pré-estudo de devitrificação

A cinza volante e as demais composições descritas na Tabela 10 foram ensaiadas em um Analisador Térmico Diferencial (ATD), até 1500°C a taxa de 20°C/min, com o objetivo de verificar sua fusibilidade, ou seja, os pontos de fusão e as possibilidades de obtenção de uma massa vítrea.

Utilizou-se duas composições para um pré-estudo das possibilidades de formação de vitro-cerâmicos a partir de cinzas volantes, ou seja, as formulações 2 e 11 indicadas na Tabela 10. Segundo CIOFFI (1994) e VOLF (1984), os materiais vitro-cerâmicos derivados do ternário SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O apresentam boas vantagens tecnológicas, já citadas anteriormente. De NAVARRO (1985), a adição de Na_2O diminui a temperatura de obtenção de massa vítrea e auxilia na sua devitrificação.

A mistura somente com carbonato de lítio (Li_2CO_3), como aditivo foi fundida em forno elétrico Kate à 1500°C à taxa de 50°C/min, por duas horas, em cadinho de zircônia - alumina - silício (ZAS). A composição com adição simultânea de carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi fundida em cadinhos de porcelana, em forno mufla, na temperatura de 1300°C, pelo mesmo tempo.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c) foram obtidas em ATD à taxa de 20°C/min e estão representadas genericamente na Figura 19.

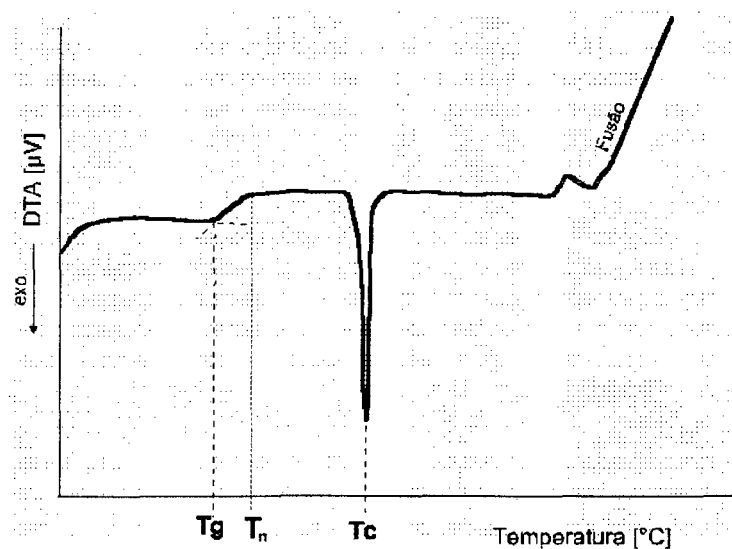


Figura 19 - Análise térmica diferencial, identificando a temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização de um vidro hipotético.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de nucleação em forno Gradiente por um tempo de 4 horas à 50°C acima de suas respectivas temperaturas de transição vítrea.

As amostras supostamente nucleadas foram aquecidas às suas temperaturas de cristalização por 8 horas, com resfriamento ao ar e, posteriormente, analisadas por microscopia eletrônica de varredura e difractometria de raios-x.

A Figura 20 mostra o ciclo de tratamento térmico imposto às amostras.

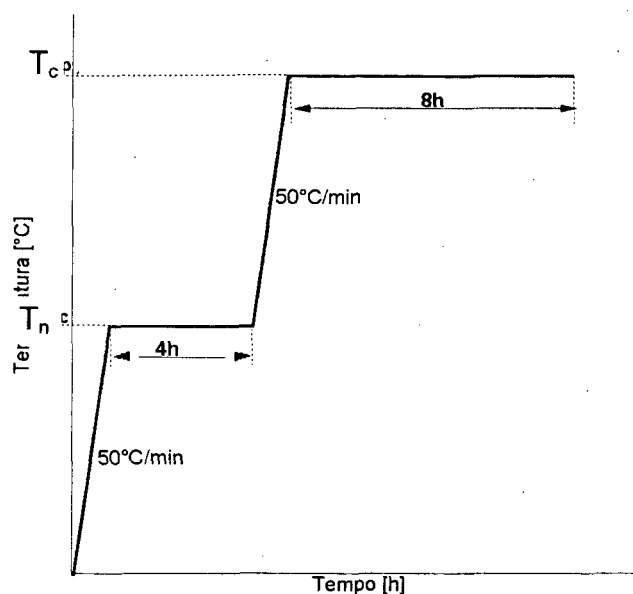


Figura 20- Ciclo de nucleação e cristalização adotado para análise prévia de devitrificação

A formulação 13, Tabela 10, foi utilizada para continuidade dos experimentos. Optou-se por elevar o teor de Li_2CO_3 (altamente fundente) já que a formulação 2^{iv} não apresentou viscosidade suficiente para ser vertida do cadinho (condição necessária para têmpera). No caso da formulação 11^v, além de não ter atingido também a viscosidade necessária (restrição de equipamento), ocorreu o surgimento de fases derivadas do diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.

3.2. Sequência de operações para o estudo de devitrificação do vidro de cinza volante mais 15% de Li_2CO_3

3.2.1. Obtenção do vidro

O vidro foi obtido pela fusão das matérias-primas, 85% de cinza volante e 15% de Li_2CO_3 (em massa), nas mesmas condições do derivado da composição 2 (1500°C por 2 horas), Tabela 10, vazado em placa de aço inox e prensado com chapa do mesmo material, (têmpera).

A temperatura de transição vítrea foi determinado por ATD, a taxa de 20°C/min.

^{iv} Fundido a 1500°C por 2 horas na UFSCar (SP).

^v Fundido a 1300°C por 2 horas na empresa ELIANE S.A. (SC).

3.2.2. *Corpos de prova*

A peça de vidro foi embutida em cera de abelha e cortada em disco adiamantado. Pequenas amostras foram obtidas, aproximadamente 3 mm³, com tamanho adequado para o porta amostra do ATD.

3.2.3. *Preparação de amostras para microscopia*

As amostras tratadas termicamente foram embutidas em resina e atacadas com solução de HF^{vi} pelo tempo de 1 min afim de revelar os cristais. As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram ainda recobertas com uma fina camada de ouro.

3.2.4. *Estudo da tendência de nucleação*

O corpo vítreo foi moído em almofariz de porcelana, sendo, posteriormente, peneirado e separadas duas frações: $\varnothing < 75 \mu\text{m}$ e $150 \mu\text{m} < \varnothing < 212 \mu\text{m}$.

As diferentes amostras foram, então, ensaiadas por ATD, com taxa de aquecimento de 20°C/minuto.

O tipo de cristalização desenvolvida pelo vidro (superficial ou volumétrica) foi então verificada, ou seja, determinou-se o deslocamento do pico de cristalização para as granulações fina e grossa.

3.2.5. *Tratamentos térmicos de nucleação*

O forno de um dilatômetro foi utilizado para os tratamentos térmicos de nucleação. Suas extremidades foram fechadas com uma manta refratária e placas de alumina foram colocadas horizontalmente próximas ao termopar da amostra para fins de sustentação.

As amostras foram conduzidas ao forno a 200°C e a uma taxa de aquecimento de 20°C/min foram conduzidas às temperaturas de nucleação. Os tempos de permanência nos patamares de nucleação variam de 30 min a 4,5 horas, sendo submetidas a resfriamento ao ar.

^{vi} Ácido fluorídrico.

As temperaturas de nucleação foram estipuladas a partir da determinação previa da temperatura de transição vítrea (T_g), através da ATD.

3.3. Técnica para interpretação dos fenômenos de devitrificação utilizando a análise térmica diferencial

Segundo MARROTA (1981), a análise térmica diferencial (ATD) permite investigações de propriedades simples sobre uma ampla faixa de temperaturas, sendo extensamente aplicada ao estudo da devitrificação. Duas outras técnicas muito utilizadas são o método clássico e o método DR-X. O primeiro consiste em submeter a massa vítrea a tratamentos térmicos seguidos de observações em microscópio (MO e ou MEV), possibilitando uma análise visual da forma, distribuição e tamanho dos cristais. O segundo baseia-se no estudo dos picos cristalinos dos difratogramas das amostras.

O método ATD permite avaliar a eficiência do tratamento térmico de nucleação pela variação dos picos de cristalização da amostra temperada em relação à amostra previamente nucleada. Este procedimento permite estimar a temperatura de máxima taxa de nucleação (T_n), e a cinética de nucleação, ou seja, a frequência de núcleos no tempo (t_n).

As seguintes vantagens são atribuídas ao método sobre as outras técnicas correntemente em uso:

- i) as medidas são rápidas e facilmente realizáveis;
- ii) somente uma pequena quantidade de vidro (amostra), é necessária;
- iii) todos os tratamentos térmicos podem ser efetuados utilizando-se somente o forno do ATD.

Esse método apresenta a desvantagem de não permitir a extração de informações sobre a frequência de núcleos por unidade de volume e também da cinética de crescimento cristalino.

Sabendo que a devitrificação não-isotérmica de vidros é o resultado dos processos de nucleação e crescimento cristalino, MATUSITA & SAKKA (1973), estabeleceram que o número de núcleos por unidade de volume, N , é dado pela soma: (a) dos núcleos da superfície, N_s ; (b) dos núcleos no volume formados no ensaio de

ATD, N_B e (c) dos núcleos no volume formados durante o tratamento térmico prévio de nucleação, N_H :

$$N = N_S + N_B + N_H \quad (14)$$

onde N_S e N_B são, respectivamente, proporcionais à superfície específica da amostra e da recíproca taxa de aquecimento β . N_H é relacionado com o tempo do tratamento térmico de nucleação, t_n , por:

$$N_H = I(t_n)^b \quad (15)$$

Onde b é a constante relacionada ao mecanismo de nucleação. A taxa constante, I , para a nucleação em um líquido superesfriado pode ser expressa como uma função da temperatura absoluta, T , equação 4.

A equação 4 indica que a taxa de nucleação deve ser muito sensível para variações na temperatura, visto que depende exponencialmente de uma quantidade ΔG_{max} , a qual varia rapidamente com a temperatura.

Quando a cristalização ocorre, o calor de cristalização é liberado e um pico exotérmico aparece nas curvas de ATD.

Se os ensaios, realizados no ATD, são conduzidos a uma mesma taxa de aquecimento (β =constante, N_H =constante), em amostras de mesma superfície específica (N_S =constante), o número total de núcleos por unidade de volume é a soma de um número de núcleos constantes, N_0 , e de um número de núcleos N_H dependente do tempo e temperatura de tratamento térmico (para uma amostra temperada $N_H=0$).

$$N = N_0 + N_H \quad (16)$$

Conforme MARROTA (1981), assumindo que $N_0 \ll N_H$, para uma baixa superfície específica relativa ao volume da amostra e para uma alta taxa de aquecimento (20°C/min), a diferença entre a temperatura do pico de cristalização, T_p' , da amostra temperada e o valor de T_p , para amostra previamente nucleada pode ser expressa como uma função do número de núcleos, N_H , formados durante o tratamento térmico:

$$T_p' - T_p = c_3 \ln N_H + c_4 \quad (17)$$

onde c_3 e c_4 são constantes.

3.3.1. Determinação teórica da temperatura de máxima taxa de nucleação

Se as amostras forem previamente preparadas para os mesmos tempos ($t_n =$ constante), em temperaturas de nucleação diferentes (N_H variando para cada amostra), ou seja, a curva de taxa de nucleação é obtida por $T_p' - T_p$ versus as temperaturas de tratamento térmico.

As amostras temperadas e previamente nucleadas por duas horas em diferentes temperaturas, a partir de T_g foram ensaiadas no ATD à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O valor de duas horas foi citado por CIOFFI (1994), que realizou trabalhos com fases derivadas do mesmo diagrama ternário em questão ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$).

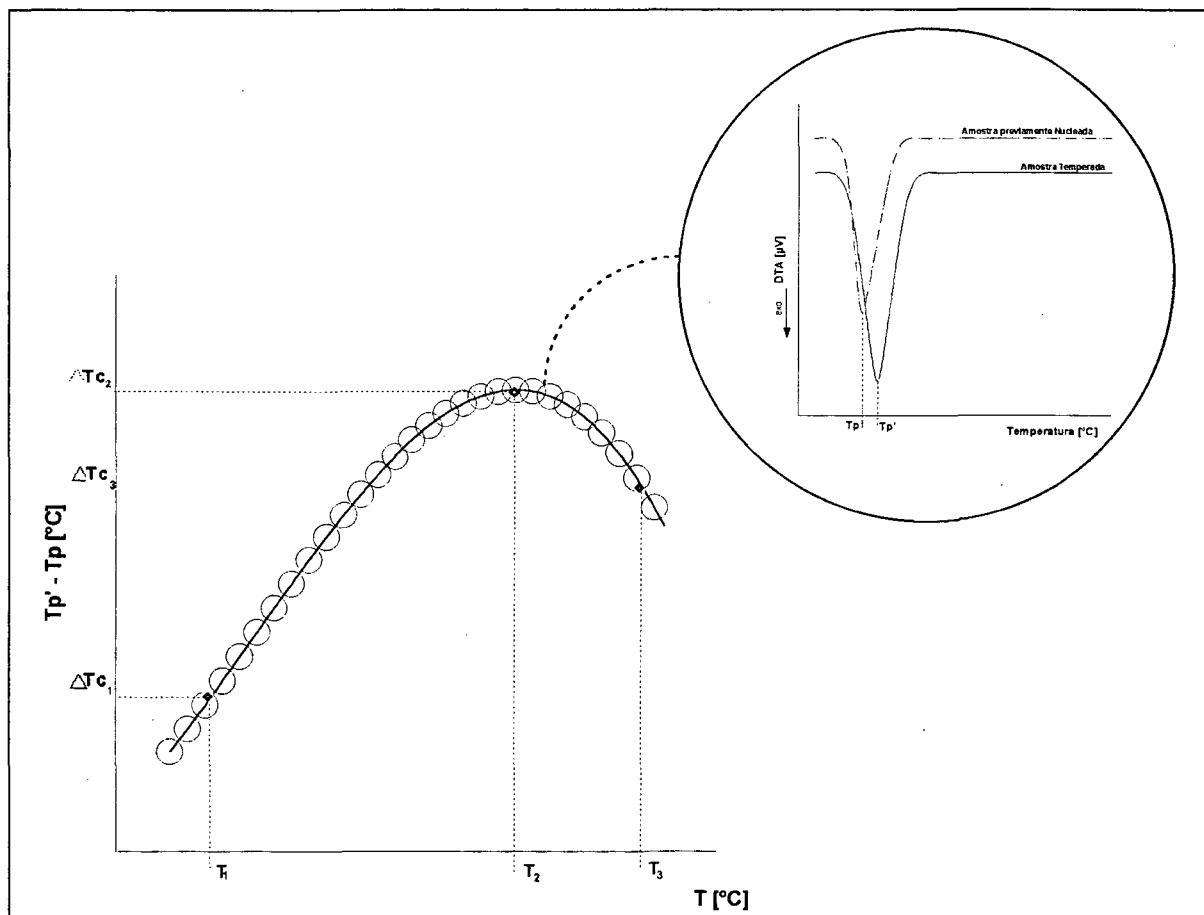


Figura 21 - Curva para identificação da temperatura de máxima taxa de nucleação como função de $T_p' - T_p$ (diferenças de pico de cristalização) versus temperatura de tratamento térmico prévio de nucleação.

As diferenças dos picos de cristalização das amostras temperadas (T_p') e dos picos de cristalização das amostras previamente nucleadas (T_p) em função das temperaturas de nucleação (T_n) foram então obtidos conforme Figura 21.

A temperatura de máxima taxa de nucleação é apresentada na Figura 21 (T_2), onde T_1 , T_2 e T_3 representam diferentes temperaturas de tratamento a partir da T_g . T_p' é o pico de cristalização da amostra temperada e T_p , o pico de cristalização da amostra previamente nucleada.

3.3.2. Cinética de nucleação

Se as amostras são antecipadamente tratadas em tempos diferentes na temperatura de máxima taxa de nucleação ($T=T_n$, $N_H=\text{constante} \times t_n^b$), ou seja, $T_p'-T_p$ versus os tempos de tratamento térmico obtém-se uma curva de nucleação isotérmica a qual mostra, qualitativamente, um número de núcleos, cuja magnitude aumenta com a duração do tratamento térmico.

A diferença de T_p-T_p' para cada tempo permitindo levantar a curva da cinética de nucleação, ilustrada na Figura 22.

O tempo ótimo (t_o) é determinado como sendo o tempo de tratamento térmico máximo na T_n , que não ocasiona comparativamente modificações do DR-X do vidro de partida.

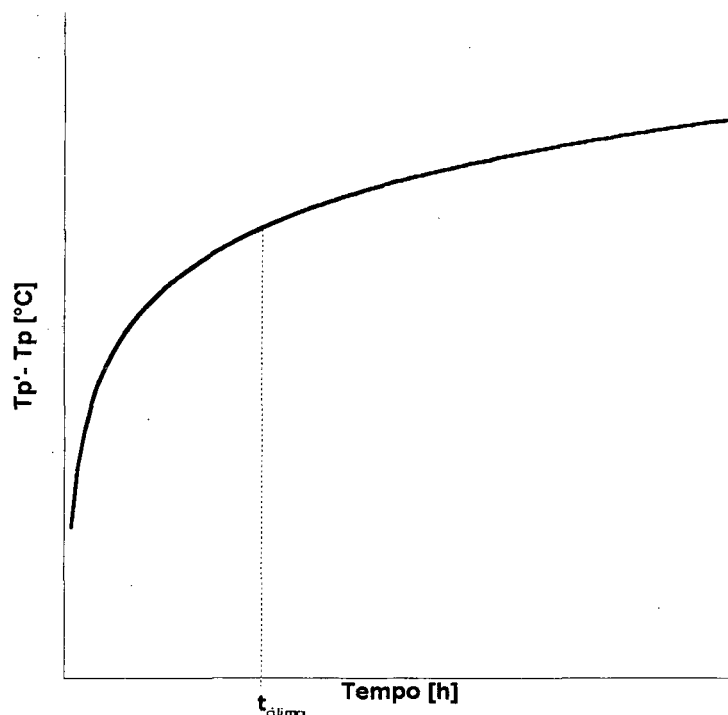


Figura 22 - Curva da cinética de nucleação, indicando o tempo ótimo, para amostras nucleadas a temperaturas de máxima taxa de nucleação

3.3.3. *Frequência de núcleos na temperatura de máxima taxa de nucleação*

As amostras nucleadas a temperatura de máxima taxa de nucleação por duas horas foram submetidas a tratamentos térmico de cristalização, próximo a temperatura do pico de cristalização registrado no ATD, por 30 minutos, com resfriamento ao ar.

Para a contagem dos cristais isolados, considerado iguais ao número de núcleos, utilizou-se Analisador de Imagens (Soft Imaging Software GmbH Analysis-2), através de fotos obtidas no MEV.

3.3.4. *Ciclo térmico para crescimento cristalino*

O crescimento de cristais foi realizado em amostras de vidro previamente nucleadas na T_n pelo tempo ótimo, t_o .

O ciclo térmico para o crescimento dos cristais foi estabelecido por uma sequência de testes, (aquecimento até 800°C, 950°C e 1100°C), todos com taxa de aquecimento de 20°C/min e resfriamento no forno.

3.3.5. Ensaio Dilatométrico

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de nucleação, na T_n pelo tempo t_n e, posteriormente, cristalizadas, conforme descrito em 3.3.4.

Os corpos vitro-cerâmicos foram ensaiados em um dilatômetro, Netzsch 402 - E, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura de 950°C .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio de Fusibilidade

Na Tabela 11 é mostrada a ampla possibilidade de obtenção de massa vítrea, considerada aparente já que se baseia em observações visuais. Entretanto, todos os ensaios posteriores com algumas destas composições comprovaram a formação de vidros. A temperatura de fusão foi determinada no ATD, indicada por um pico endotérmico que precede a fusão, Figura 19 em 3.1.3.

Tabela 11- Temperatura de fusão e constatação de formação de vidro via Análise térmica diferencial da cinza volante pura e aditivada com matérias-primas sintéticas e minerais.

Composição	T _{fusão} [°C]	Massa Vítrea
Cinza (<212 µm)	não fundiu	não
Cinza + 8,1 % Li ₂ CO ₃	1.260	sim
Cinza + 10,0% Feldspato Prominex	não fundiu	não
Cinza + 10,0% Fonolito Lages	1.260	sim
Cinza + 10,0% Wolastonita	1.350	sim
Cinza + 10,0% Na ₂ CO ₃	1.150	sim
Cinza + 28,0% Na ₂ CO ₃	1.220	sim
Cinza + 8,1% Li ₂ CO ₃ + 10,0% CaCO ₃	1.230	sim
Cinza + 8,1% Li ₂ CO ₃ + 10,0% Feldspato	1.260	sim
Cinza + 8,1% Li ₂ CO ₃ + 10,0% Fonolito	1.220	sim
Cinza + 8,1% Li ₂ CO ₃ + 10,0% Na ₂ CO ₃	1.110	sim
Cinza + 8,1% Li ₂ CO ₃ + 10,0% Wolastonita	1.230	sim
Cinza + 15,0 % Li ₂ CO ₃	1.250	sim

CIOFFI (1993), constatou que a devitrificação de vidros derivados de cinza volante, Tabela 12, sem a adição de nenhum outro aditivo, apresenta nucleação interna. Uma vitro-cerâmica de granulometria fina foi obtida, mas a alta viscosidade do fundido não permitir a produção de artefatos pelas técnicas convencionais.

Tabela 12 - Composição nominal, em óxidos, da cinza utilizada por CIOFFI (1994), termelétrica ENEL, Porto Marghera, Venice.

Óxidos	[%]*
SiO ₂	48,72
Al ₂ O ₃	35,79
Fe ₂ O ₃	3,72
CaO	8,10
Na ₂ O	0,16
MgO	1,40
K ₂ O	0,57
TiO ₂	1,54

* [%]percentual em massa

Da mesma forma, a cinza volante utilizada neste trabalho apresenta características constitucionais, comparando-se a Tabela 4 com a Tabela 12, que indicam a possibilidade de se obter-se um vidro e de convertê-lo em um material vitro-cerâmico. Porém, devido a limitações de equipamento (temperatura do forno de fusão), não foi obtido um vidro até a temperatura de 1500°C.

Interpretando o exposto por VOLF (1984), a não-formação de massa vítrea da cinza pura, a temperaturas inferiores, é atribuída à alta concentração de Al₂O₃, ou por outro lado, à baixa concentração de óxidos fundentes.

4.2. Investigações preliminares de devitrificação

É necessário confirmar as tendências de vitrificação e investigar as possibilidades de devitrificação dos vidros aparentes selecionados, ou seja, formulações 2 e 11 da Tabela 10. Portanto, é fundamental obter-se uma quantidade adequada de massa vítrea para estudo.

Primeiramente, a mistura somente com 8,1% de carbonato de lítio (Li₂CO₃), como aditivo não apresentou viscosidade suficiente a 1500°C para promover o vazamento do cadinho.

A impossibilidade de repetir os ensaios nas mesmas condições anteriores e dispondo apenas de uma mufla com temperatura de trabalho máxima de 1400°C (disponível na empresa ELIANE-Refratários), e cadinhos de porcelana recomendados para temperaturas inferiores a 1200°C, conduziu-se as investigações com composições com um menor ponto de fusão. A mistura com menor ponto de fusão foi

fundida, composição 11 da Tabela 10, não apresentou viscosidade suficiente para seu vazamento e conseqüente têmpera.

Antes de proceder-se uma terceira tentativa de obtenção de uma massa vítrea temperada, necessária para os estudos subseqüentes, realizou-se um pré-estudo das possibilidades de devitrificação dos vidros obtidos anteriormente, composições 2 e 11 da Tabela 10

Apesar destes serem provenientes de tentativas mal sucedidas para a obtenção de um vidro temperado, por não terem apresentado a viscosidade adequada para serem vertidos porém sofrerem um resfriamento suficientemente rápido afim de garantir a máxima ausência de ordenação estrutural do vidro, seus difratogramas de raios-x, Figura 23, confirmaram suas naturezas vítreas.

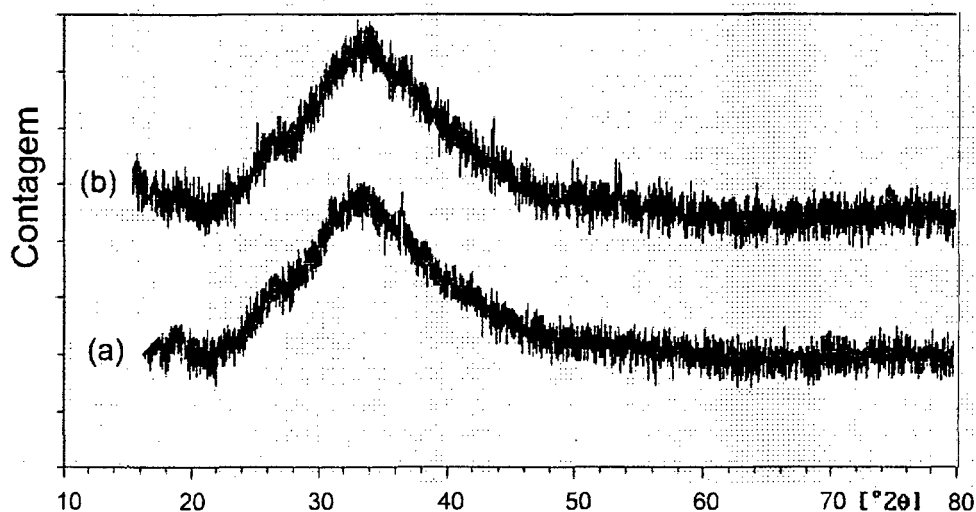


Figura 23 - Difratometria de raios-x dos vidros de composição 2 (a) e 11 (b), Tabela 10.

O fato de estarem aderidos ao cadinho possibilitou apenas obter um número mínimo de corpos de provas. A partir desses, o intervalo de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_c) foram obtidas no ATD, à taxa de 20°C/min.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de nucleação e cristalização, conforme descrito em 3.1.3.

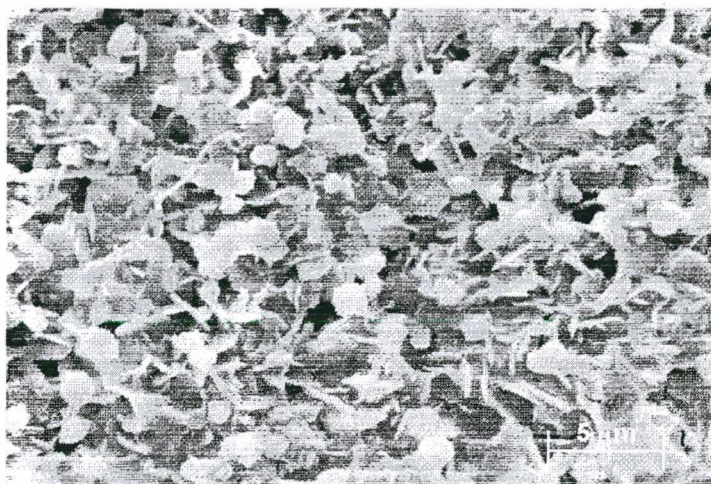


Figura 24 - Micrografia obtida em MEV do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 (formulação 2 da Tabela 10).

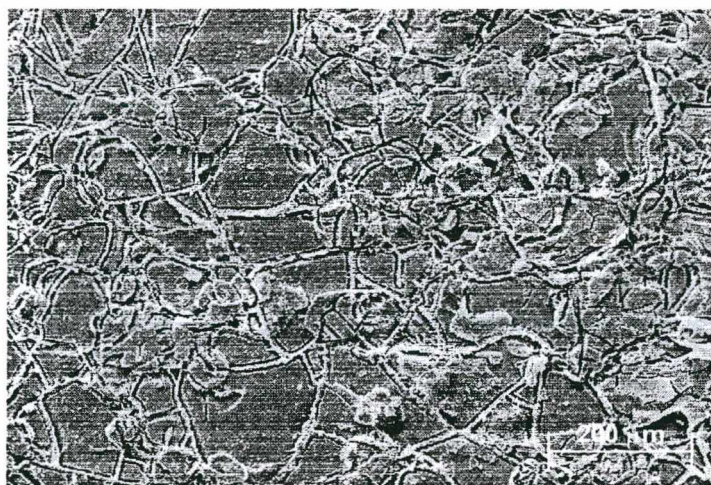


Figura 25 - Micrografia obtida em MEV do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 + 10% Na_2CO_3 (formulação 11 da Tabela 10).

A análise microestrutural dos vitro-cerâmicos obtidos, mostradas nas Figura 24 e 25, mostrou que o corpo obtido somente com adição de Li_2CO_3 apresentou comparativamente as melhores características, ou seja:

- i - grãos definidos e homogêneos;
- ii - microestrutura mais refinada.

As análises de difratometria de raios-x revelaram, para o caso do vitro-cerâmico derivado da composição 2, Tabela 10, a presença majoritária da fase

aluminossilicato de lítio ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) e pequena quantidade de virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$), Figura 26. O vidro derivado da composição 11 apresentou as fases: aluminossilicato de lítio ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$), α -espodumeno ($\alpha\text{-LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), aegirina ($\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$) e virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$), Figura 27.

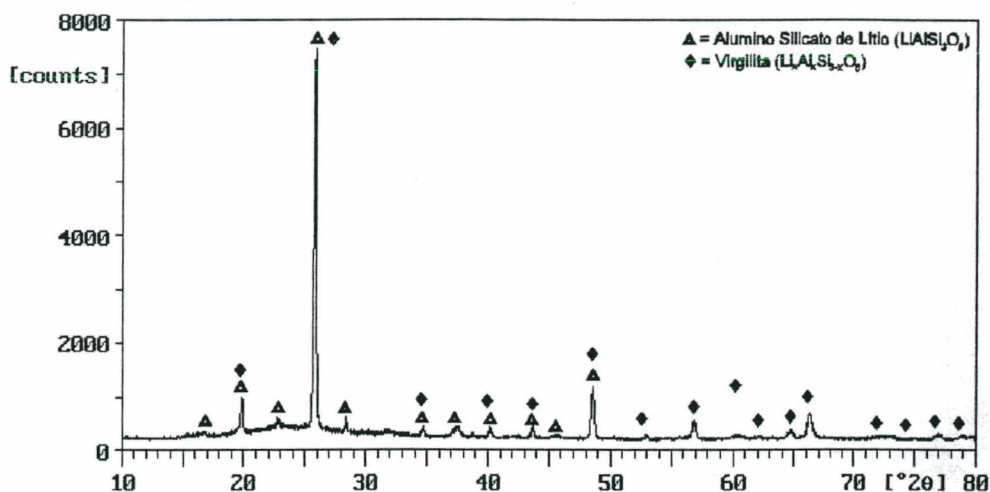


Figura 26 - Difractometria de Raios-x do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 (formulação 2 da Tabela 10).

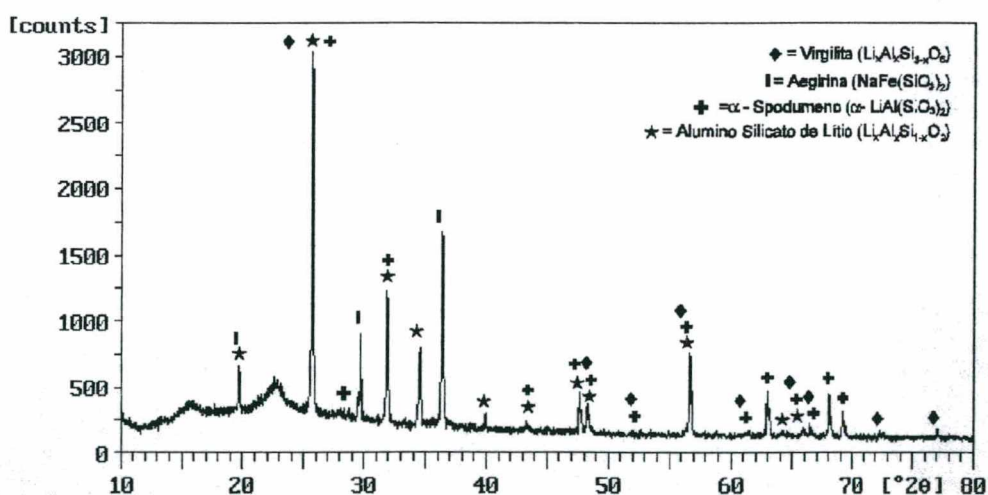


Figura 27 - Difractometria de Raios-x do vitro-cerâmico derivado de cinza volante + 8,1% Li_2CO_3 + 10% Na_2CO_3 (formulação 11 da Tabela 10).

STRNAD (1986) e VOLF (1984), indicam que além das várias possibilidades de obtenção de fases (cada fase possui propriedades particulares), dentro do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, estas oferecem propriedades de interesse para uso em engenharia, como por exemplo, um coeficiente de dilatação nulo ou muito baixo.

Do exposto acima, decidiu-se trabalhar com cinza volante aditivada apenas com Li_2CO_3 , ou seja, com a menor quantidade de fases finais possíveis. Outra questão são as ótimas propriedades que pode apresentar um material vitro-cerâmico derivado do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O .

NEVES (1996) et alli, constatou que adições de até 3% de Na_2CO_3 na cinza volante, isenta de ferro magnético, mais 8,1% de Li_2CO_3 provocam o abaixamento da viscosidade do vidro derivado sem alterar a fase final desejada ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), porém, as temperaturas de vazamento do vidro ainda permaneceram acima dos 1500°C .

O percentual de Li_2CO_3 foi aumentado na mistura afim de se promover uma redução da viscosidade e, conseqüentemente, possibilitar o vazamento do cadinho e o seu resfriamento a uma taxa elevada (têmpera).

4.3. Vidro e Vitro-cerâmica Utilizando Cinza volante com 15% de Carbonato de Lítio (Li_2CO_3)

4.3.1. Obtenção do vidro temperado

O vidro (cinza volante + 15% Li_2CO_3), fundido à 1500°C apresentou uma viscosidade suficiente ao vazamento (semelhante a de mel).

Verificou-se visualmente que sua coloração, após têmpera, foi de um vidro negro brilhante, que segundo NEVES (1996), apesar da cinza de partida apresentar outros óxidos que intensificam a coloração do vidro derivado, destacam-se as contribuições dos óxidos de ferro presentes.

De NEVES (1996), a cor negra do vidro pode ser conduzida a de um vidro âmbar^{vii} apenas pela retirada da cinza volante, via magnética a seco, do óxido de ferro na forma de magnetita (Fe_2O_3).

A difratometria de raios-x do vidro, Figura 28, indica a ausência de uma distância organizacional de células unitárias que caracterizem a presença de cristais.

A análise química por EDX do vidro temperado indicou a presença dos elementos, em teores significativos, derivados da cinza volante, Figura 29. Os átomos de lítio não foram detectados por restrições do equipamento.

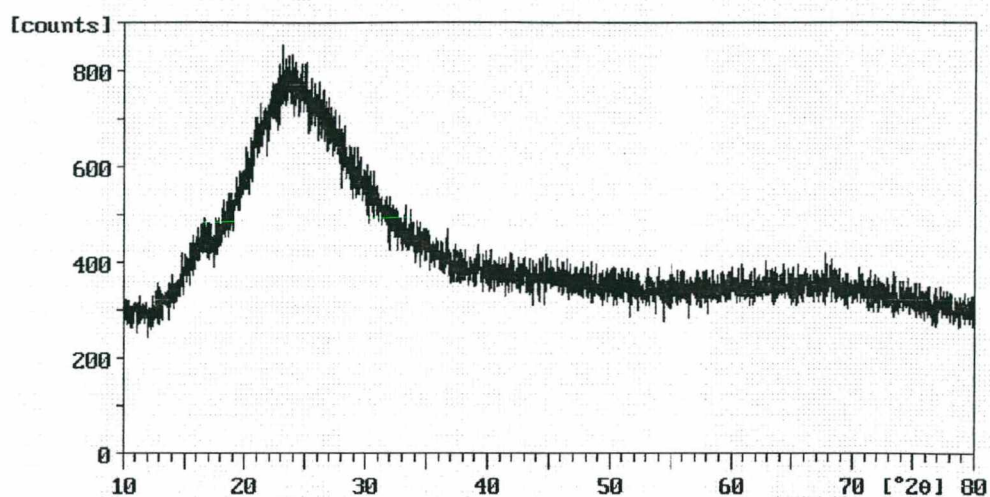


Figura 28 - Difratometria do vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10).

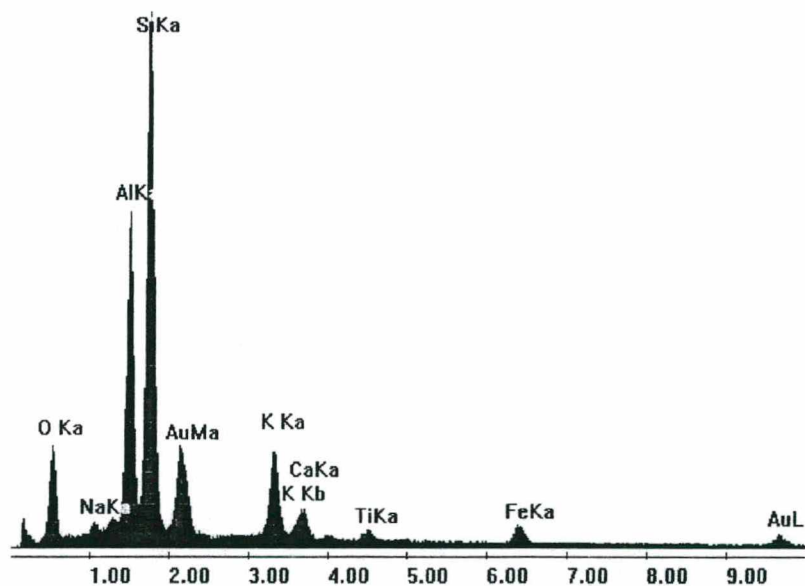


Figura 29 - Análise química por EDX do vidro temperado (matriz).

4.3.2. Verificação da nucleação volumétrica

O deslocamento dos picos de cristalização no ATD para as amostras do vidro temperado para pós de granulometria fina e grossa, apresentaram uma variação de temperatura pequena, $\Delta T_{p'pó} \cong 8,5^\circ\text{C}$, Figura 30.

^{vii} São utilizados na confecção de recipientes que protejam seu conteúdo de certos comprimentos de onda luminosa (garrafas de cerveja, por exemplo).

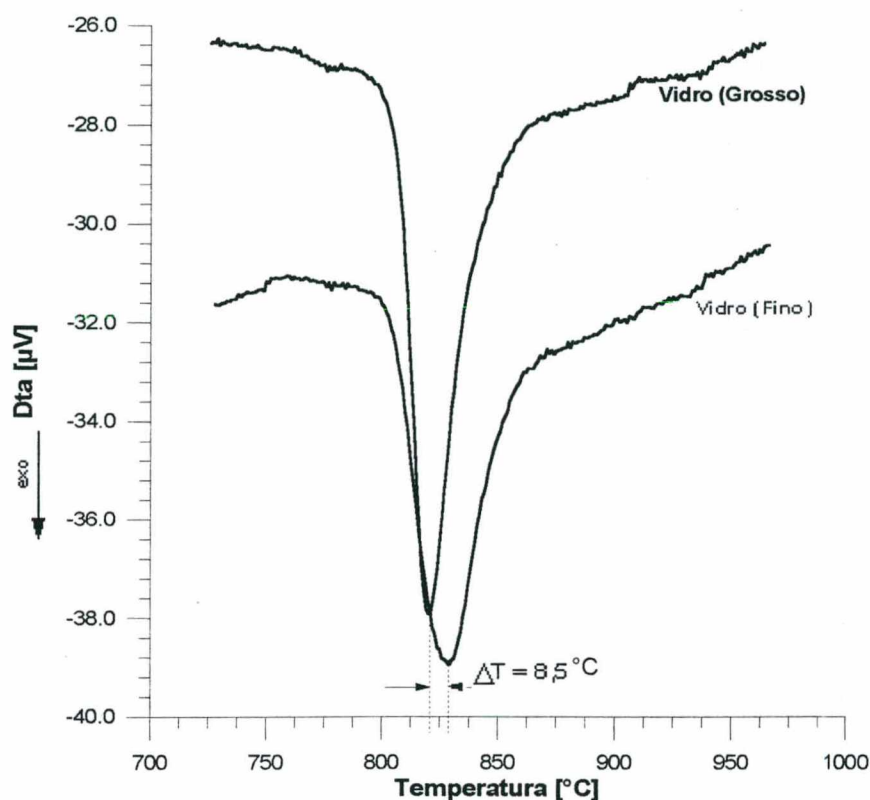


Figura 30 - Deslocamento dos pico de cristalização para o pó de vidro com granulometria grossa e fina.

O valor de $\Delta T_{p'pó}$ evidencia a tendência do vidro em apresentar nucleação volumétrica sem necessitar de adições de agentes nucleantes, ou seja, o fato de $\Delta T_{p'pó}$ ser pequeno indica que o vidro contém os elementos necessários para alcançar a nucleação volumétrica quando submetido ao tratamento térmico adequado. A determinação do mais adequado agente nucleante para ser incorporado ao vidro de partida e sua concentração ótima, indicado por TAKUR (1972), não foi estudada, porém, a composição química da cinza volante (Tabela 4 em 3.1.1) apresenta 2,42% em massa de TiO_2 , que segundo STRNAD (1986), o TiO_2 e as fases ricas do mesmo, são os agentes nucleantes mais eficiente do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$.

4.3.3. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação

A temperatura do pico de cristalização para a amostra temperada, T_p' , foi determinada como sendo 851,6°C, Figura 31.

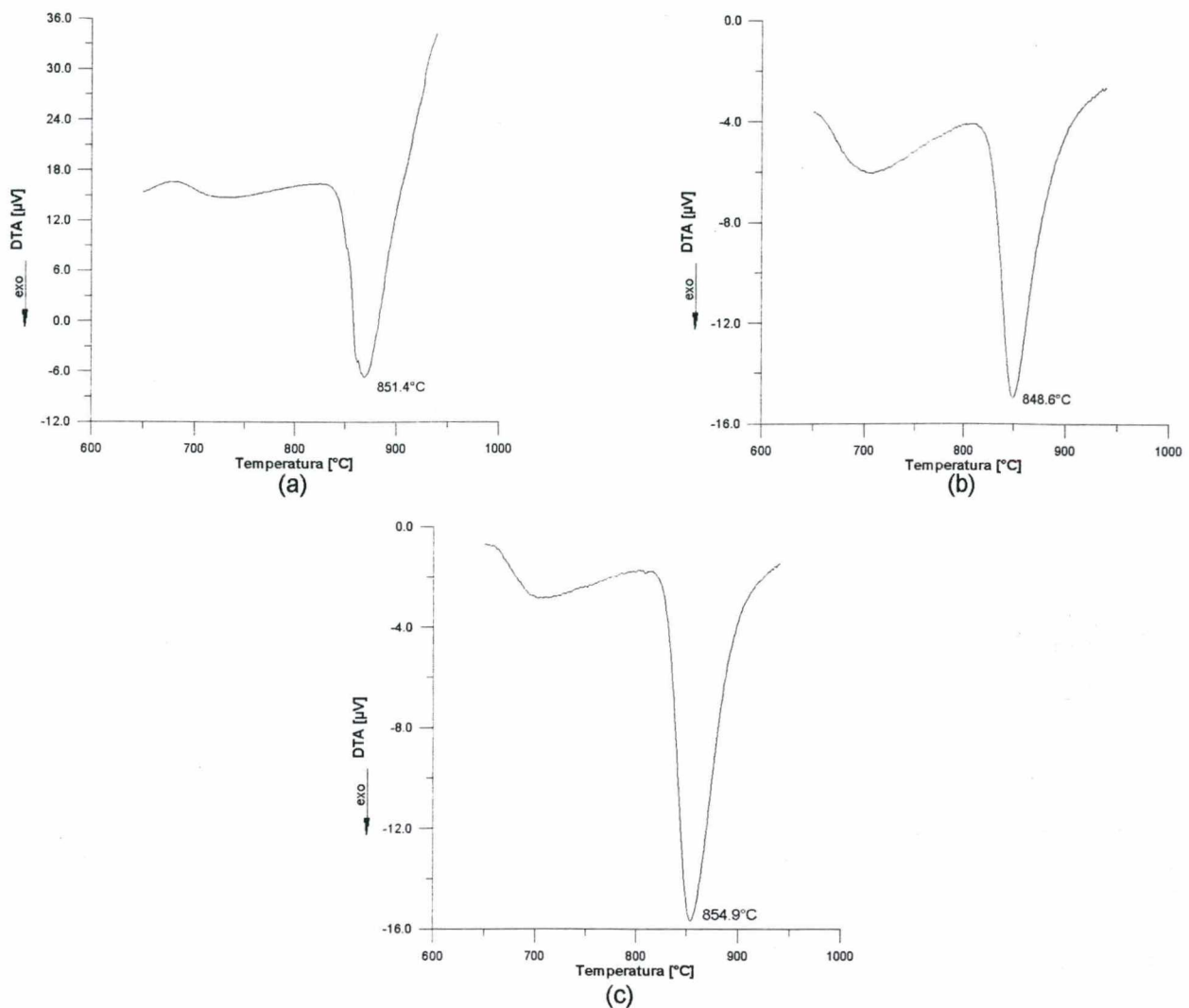


Figura 31 - Picos de cristalização, identificados no ATD, para três amostras (a), (b) e (c) do vidro temperado.

As amostras previamente nucleadas por duas horas a temperaturas crescentes, a partir de T_g (620°C), foram ensaiadas no ATD, obtendo-se o T_p das amostras, Figura 32.

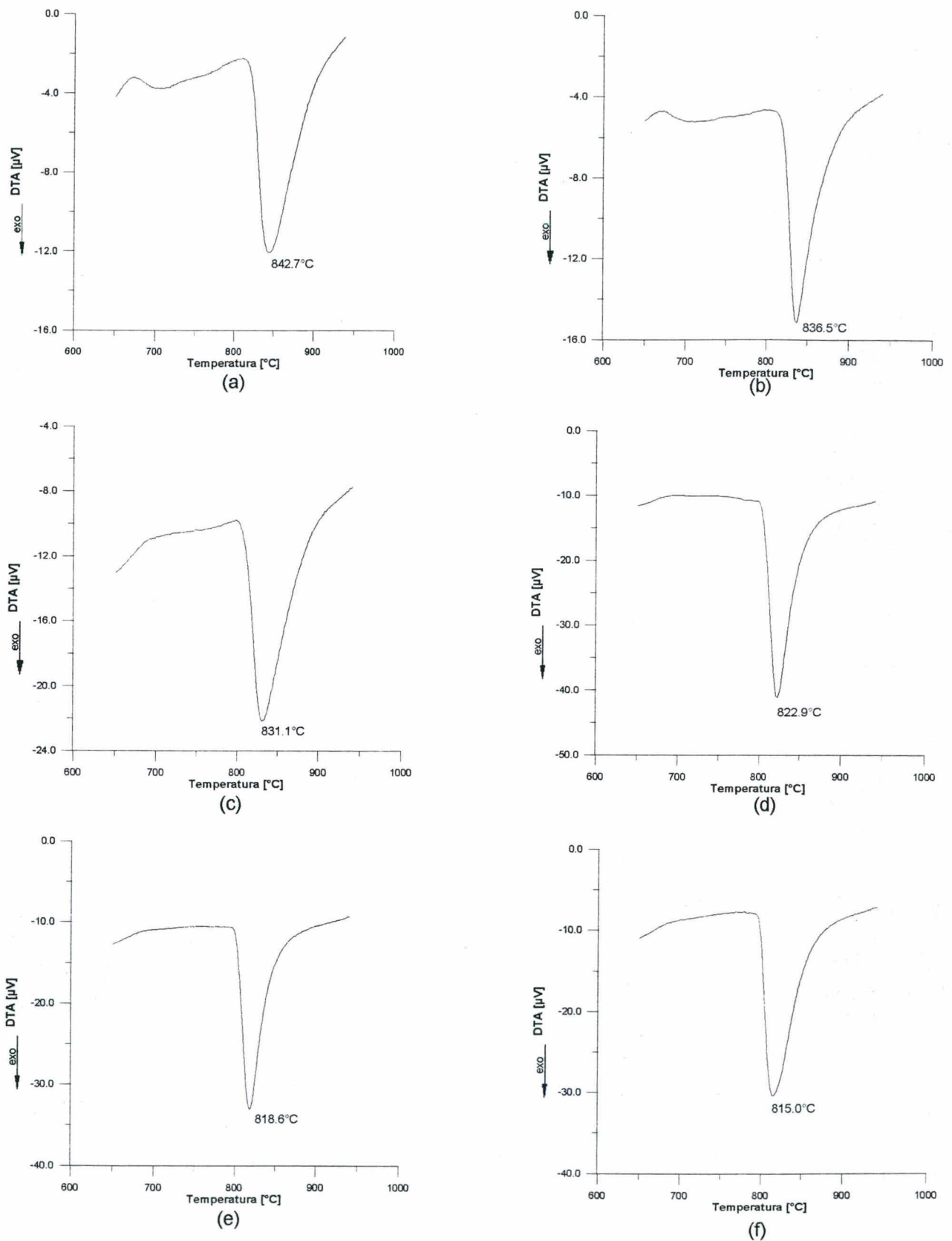


Figura 32 - ATD identificando os picos de cristalização das amostras previamente nucleadas por duas horas a temperaturas crescentes: a) 620 $^{\circ}\text{C}$ - I, b) 620 $^{\circ}\text{C}$ - II, c) 660 $^{\circ}\text{C}$, d) 680 $^{\circ}\text{C}$ - I, e) 680 $^{\circ}\text{C}$ - II, f) 700 $^{\circ}\text{C}$.

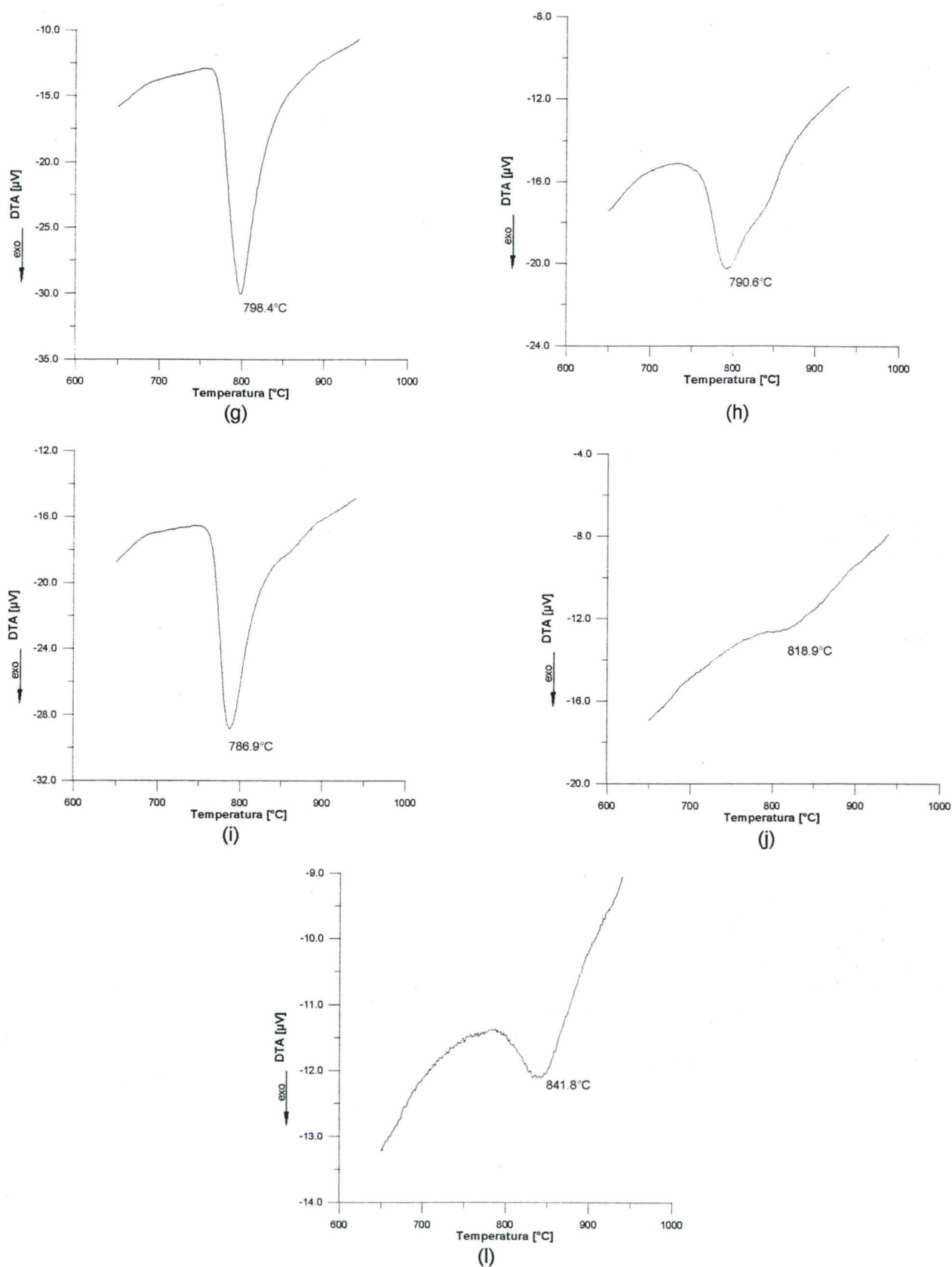


Figura 32 - ATD identificando os picos de cristalização das amostras previamente nucleadas por duas horas a temperaturas crescentes: g) 710°C, h) 720°C - I, i) 720°C - II, j) 730°C, l) 740°C.

Para os pontos refeitos, afim de confirmar os resultados, tomou-se as médias dos ensaios como valores de T_p' e T_p .

As diferenças $T_p' - T_p$ versus as temperaturas de tratamento prévio de nucleação mostraram um máximo a 720°C, Figura 33, identificado como sendo a Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação, T_n .

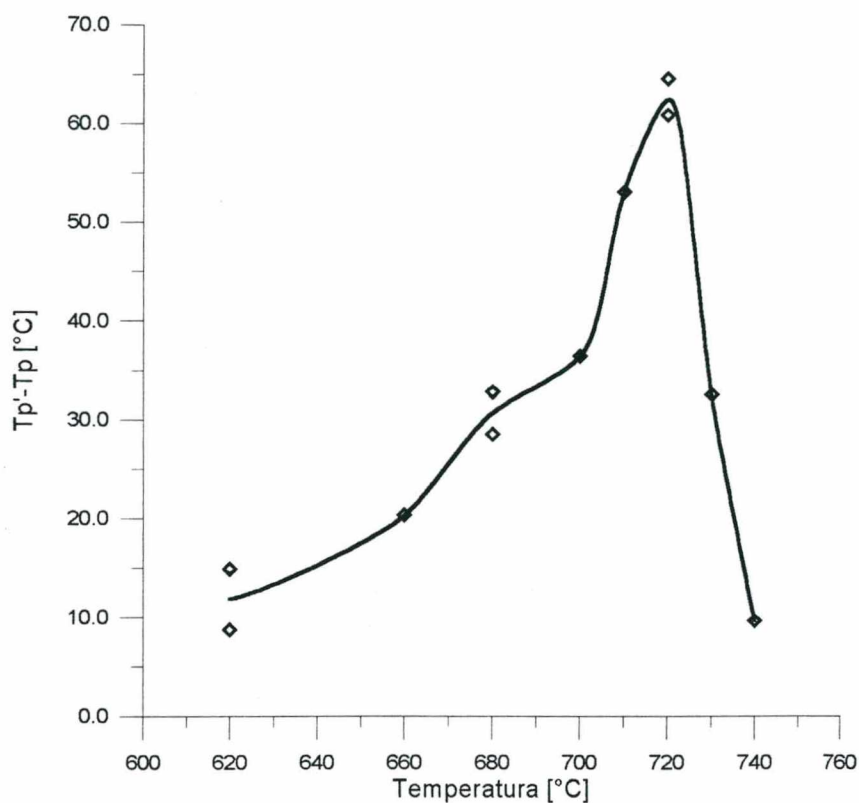


Figura 33 - $T_p' - T_p$ versus a temperatura de tratamento térmico para o vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10).

4.3.4. Determinação da Cinética de Nucleação

Os valores de T_p' e $T_p' - T_p$ para o tempo de duas horas foram tomados do experimento anterior.

As amostras previamente nucleadas em T_n em tempos crescentes, a partir de 30 minutos, foram ensaiadas no ATD, Figura 34.

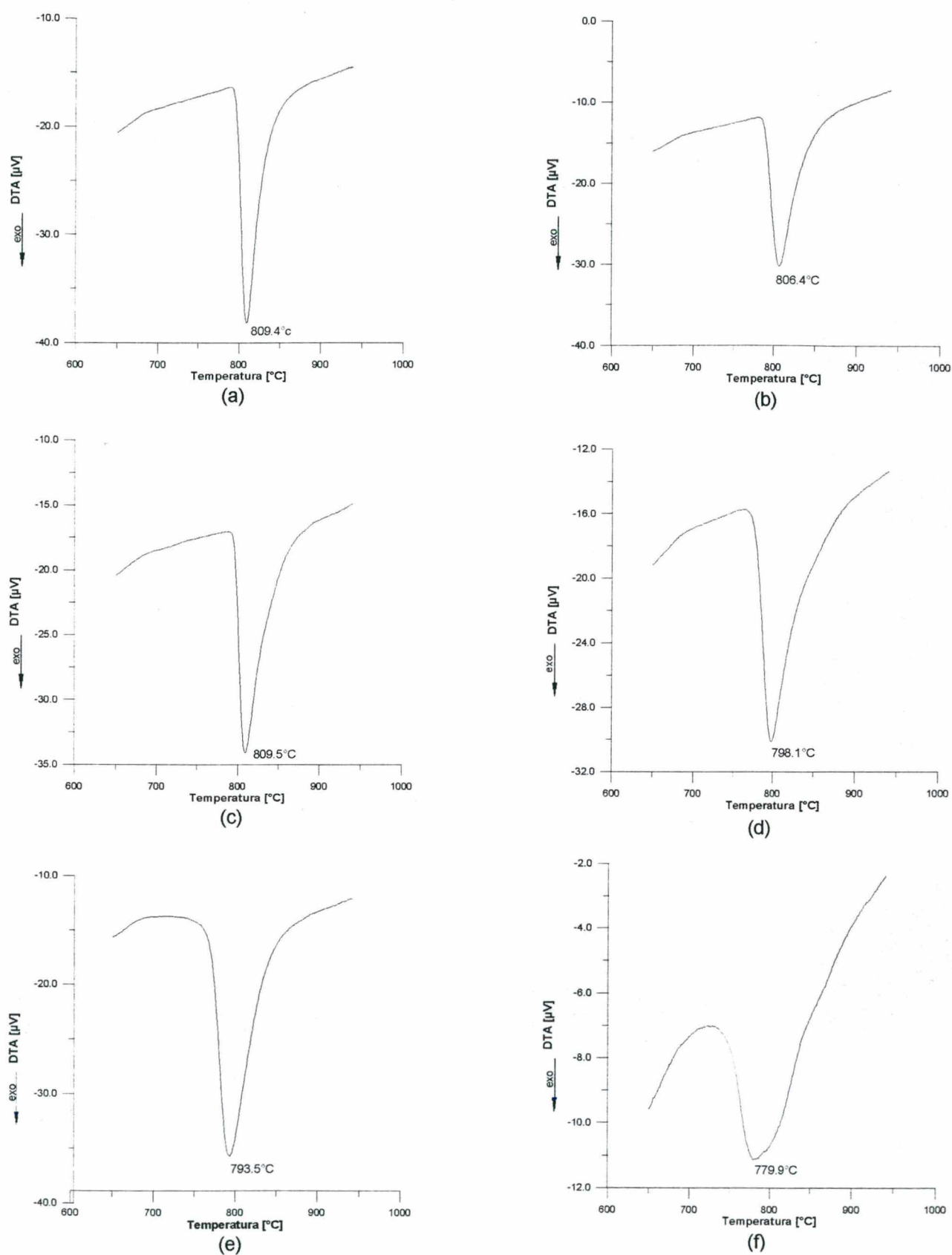


Figura 34 - Picos de cristalização identificados no ATD para as amostras previamente nucleadas em T_n : a) ½ h - I, b) ½ h - II c) ½ h - III, d) 1 h - I, e) 1 h - II, f) 3 h - I.

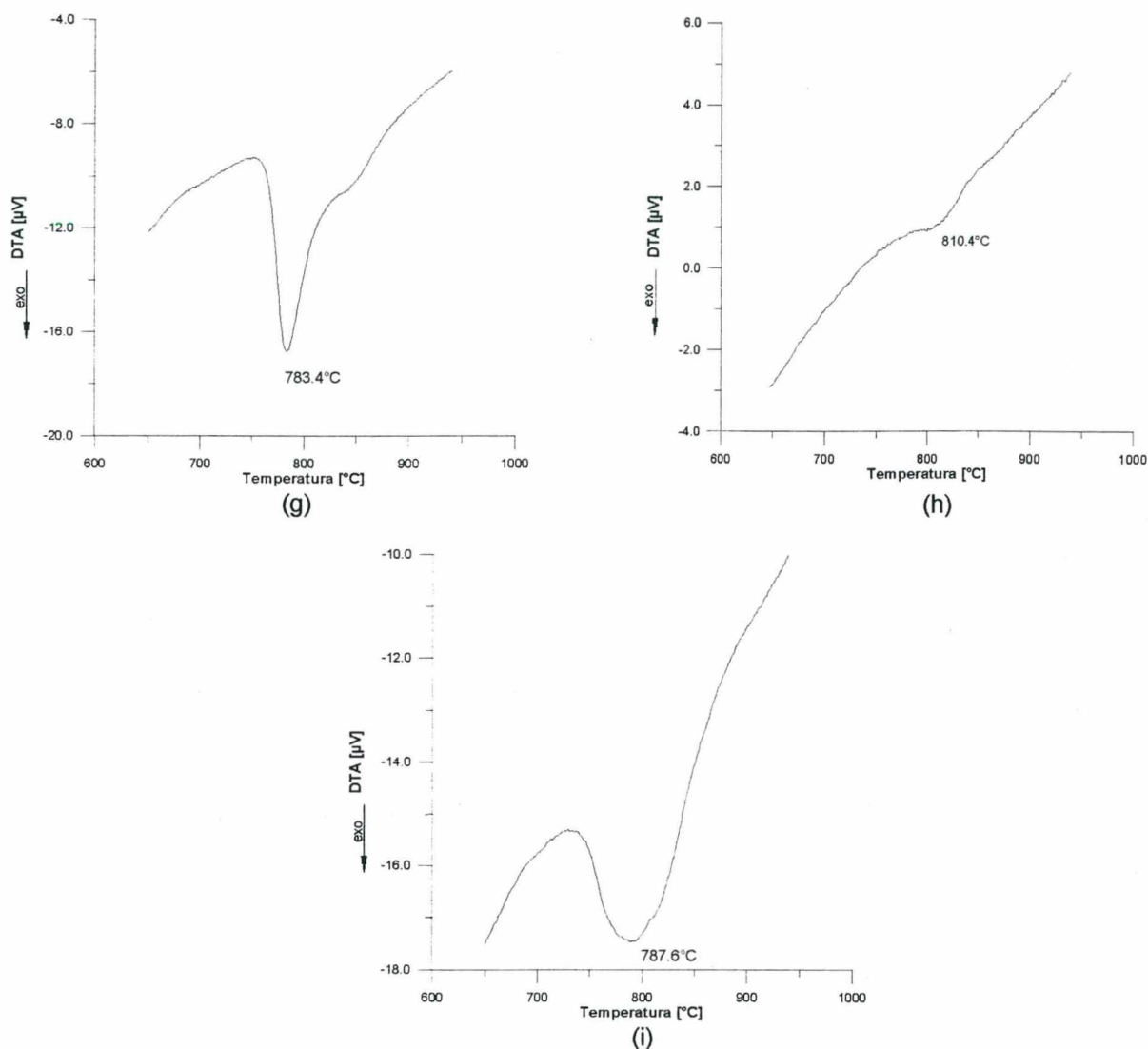


Figura 34 - Picos de cristalização identificando no ATD para as amostras previamente nucleadas em T_n : g) 3 h - II, h) 3 h - III, i) 4 ½ h.

Dos valores de $T_p' - T_p$ versus os tempos de tratamentos térmicos prévios de nucleação, obteve-se a curva da cinética de nucleação, ou seja, a frequência qualitativa de núcleos ao longo do tempo, Figura 35.

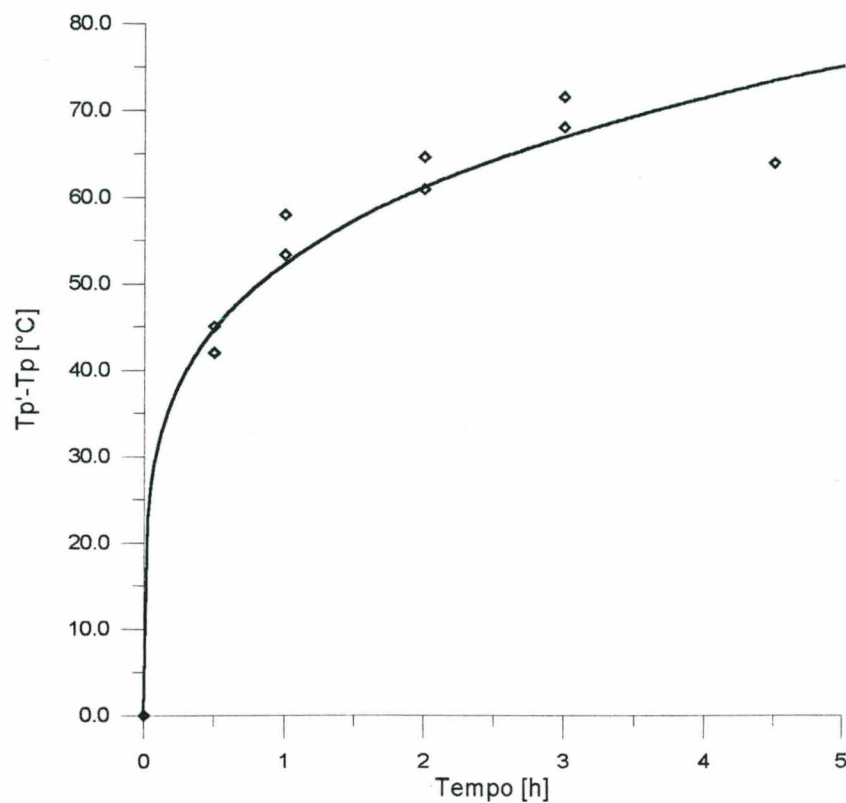


Figura 35 - $T_p' - T_p$ versus o tempo de tratamento térmico para o vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10).

O tempo ótimo de nucleação (t_o) para T_n foi determinado como sendo de duas horas como resultado de ensaios de DR-X das amostras, ou seja, o tempo máximo de tratamento térmico na T_n que não apresentou, comparativamente a do vidro temperado, alterações na difratometria da amostra, Figura 36.

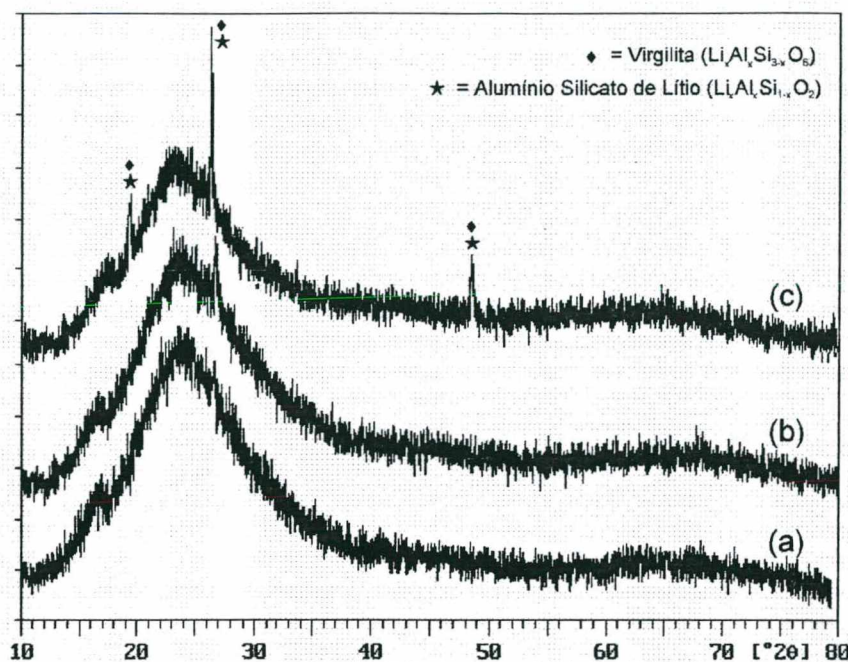


Figura 36 - Difractometria de raios-x para os vidros derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10), nucleados a 720°C por: (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h.

4.3.5. Frequência de Nucleação

Afim de suprir uma deficiência do método ATD, ou seja, o de não proporcionar uma medida da frequência de núcleos nas amostras estudadas, utilizou-se os recursos do analisador de imagens, através de fotos obtidas no MEV.

Os corpos previamente nucleados, na T_n por 30 minutos foram submetidos a tratamento térmico a 800°C por 10 minutos visando o crescimento cristalino, Figura 37. A temperatura e o tempo foram empiricamente determinados, seguindo-se o critério do desenvolvimento de cristais isolados. Entendendo-se que cada cristal se desenvolveu a partir de um único núcleo cristalino, determinou-se a frequência de núcleos como sendo de $\approx 5 \cdot 10^6$ núcleos/cm².

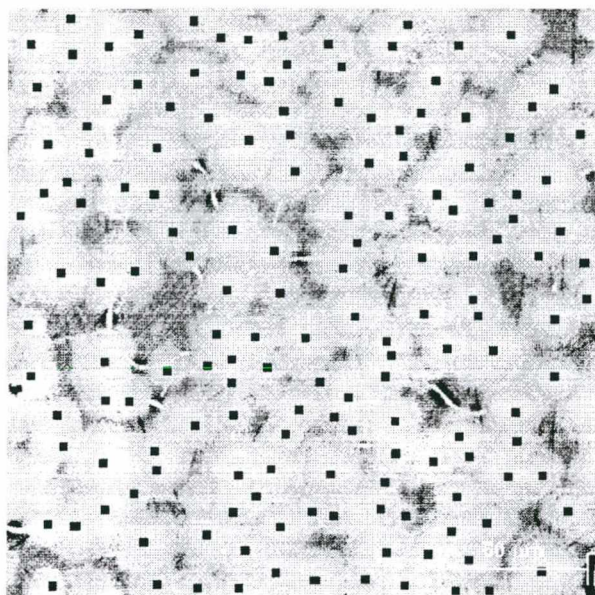


Figura 37 - Frequência de núcleos por área para o vidro derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10).

A escolha do tempo de 30 minutos foi aleatória, podendo ser utilizada qualquer temperatura da curva. É importante salientar que a relação entre tempo e temperatura deve ser adequada para proporcionar o desenvolvimento de cristais isolados, facilitando sua contagem, com objetivo de demonstrar a possibilidade de associar os equipamentos (ATD e Analisador de imagens) para estimar a frequência de nucleação, em qualquer ponto da curva de determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação (Figura 33).

4.3.6. Fases Vitro-cerâmicas Obtidas

O estudo das fases vitro-cerâmicas em corpos nucleados na temperatura T_n (720°C) em tempos de 30 minutos e t_0 (2 horas) e submetidos a ciclos térmicos de crescimento cristalino, foi realizado através de análises de EDX, DR-X e MEV.

A verificação dos elementos presentes nos cristais, via EDX, mostrou a presença dos elementos Si, Al, Ti, Fe e O, Figura 38.

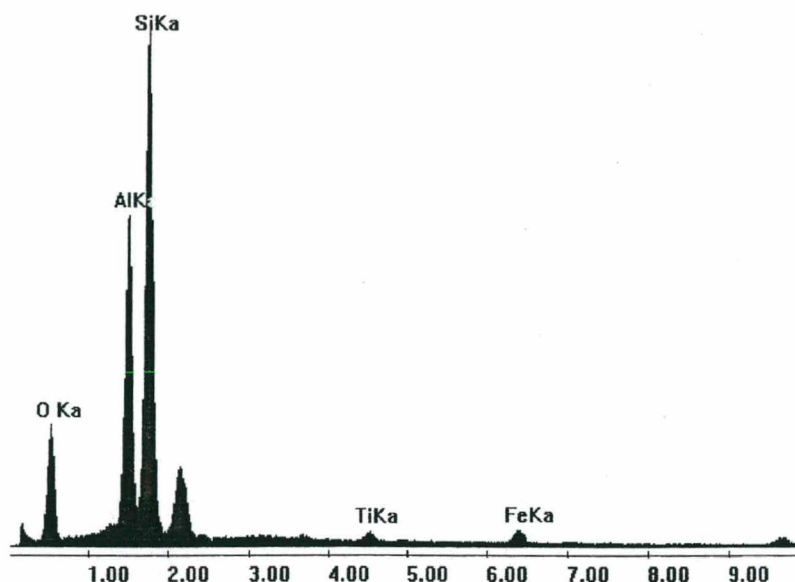


Figura 38 - Análise química por EDX dos cristais vitro-cerâmicos derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10).

A difratometria de raios-x revelou a presença majoritária da fase aluminossilicato de lítio ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$) e pequena quantidade de virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$), Figura 39.

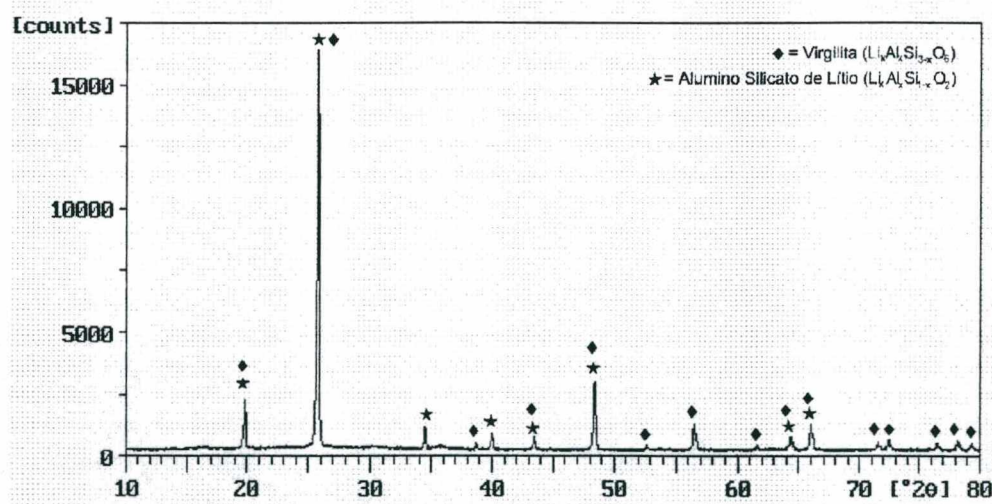
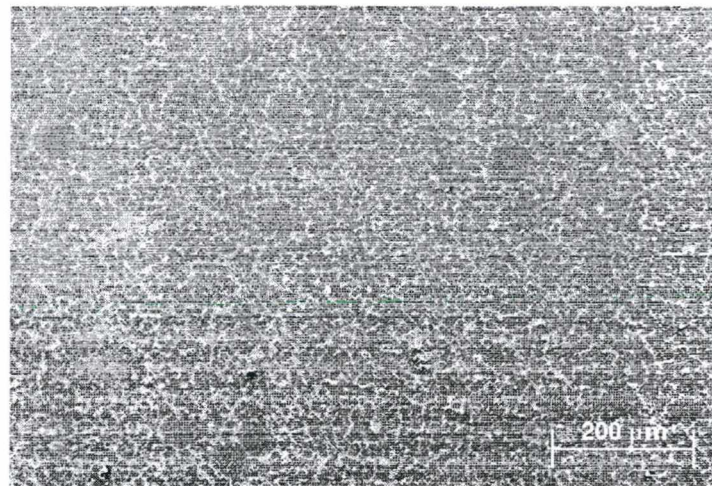
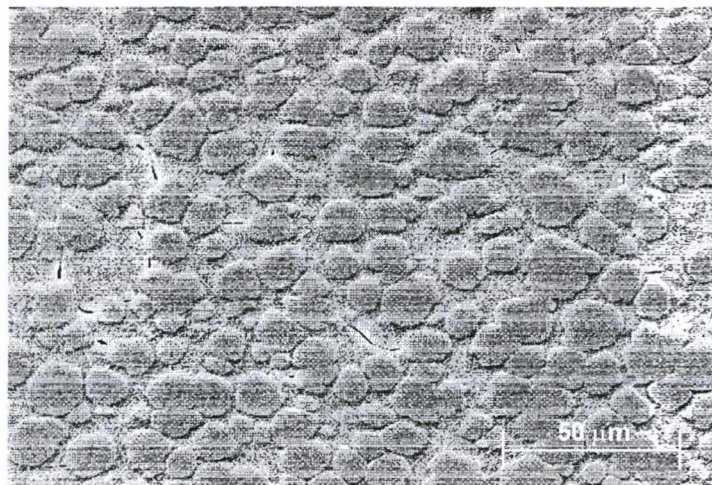


Figura 39 - Difratometria de raios-x identificando os picos cristalinos do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10).

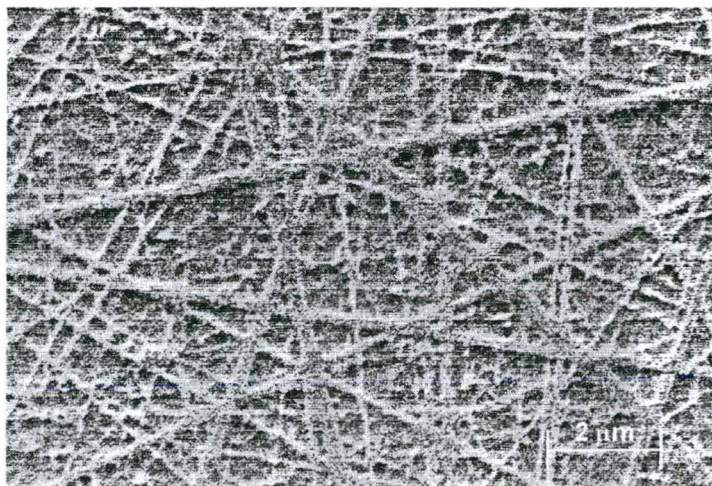
A análise microestrutural do vitro-cerâmico obtido, Figura 40, revelou a presença de cristais homogêneos com agulhas distribuídas aleatoriamente por toda a matriz. O EDX das agulhas mostrou seus elementos como sendo Si, Al, Ti, Fe, K, Na, Mg e O, Figura 41.



(a)



(b)



(c)

Figura 40 - Micrografias obtidas em MEV do material vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10), nucleados em Tn por 30 minutos e submetidos ao crescimento cristalino isolado. (a) = 100x, (b) = 500x e (c) = 8000x.

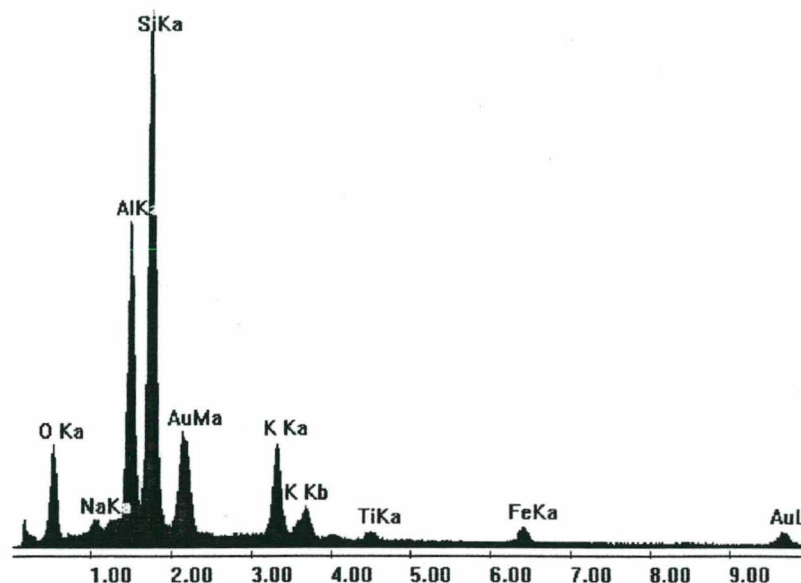
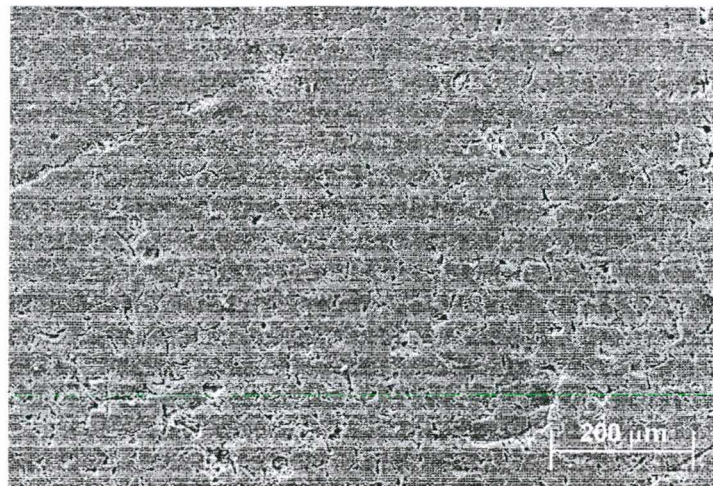


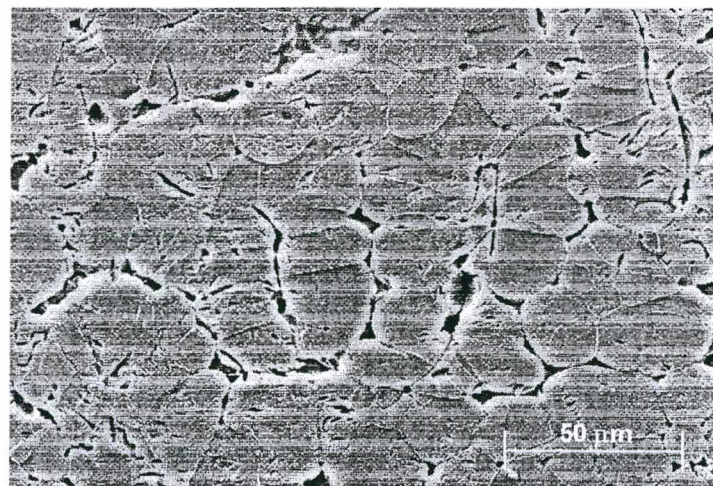
Figura 41 - Análise química por EDX das agulhas que compõem a matriz do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (composição 13, Tabela 10), nucleadas na T_n por 30 minutos e submetido a crescimento cristalino.

A Figura 40 (c) mostra claramente a matriz onde se desenvolvem os cristais vitro-cerâmicos em (a) e (b), ou seja, inicialmente a matriz vítrea aparentemente converte-se em uma matriz com cristais na forma de agulhas distribuídas aleatoriamente. Posteriormente uma nova fase, com tendência a forma esférica, se desenvolve a partir da matriz anteriormente formada.

Para amostras previamente nucleadas em T_n , no tempo t_0 e cristalizadas a 950°C à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ com resfriamento ao forno, Figura 42 (a) notando-se o surgimento de segregação no contorno dos cristais, e uma relativa quantidade de poros, Figura 42 (b) e (c). O EDX do material segregado identificou os elementos constituintes como sendo Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg e O, Figura 43.



(a)



(b)



(c)

Figura 42 - Micrografias obtidas em MEV do material vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10), nucleado em T_n por t_0 e submetido a crescimento cristalino.

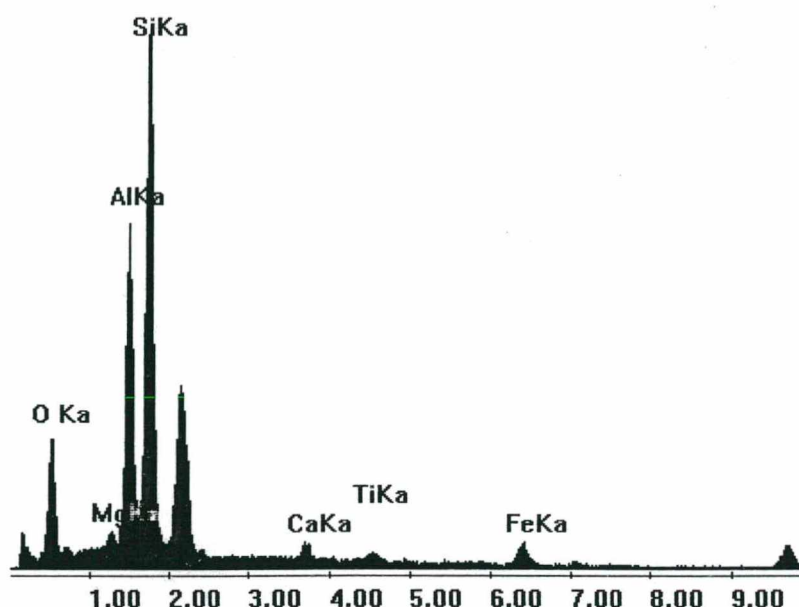


Figura 43- Análise química por EDX do material segregado nos contornos dos cristais para a vitro-cerâmica derivada da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10).

4.3.7. Dilatometria da vitro-cerâmica obtida

A dilatometria da vitro-cerâmica nucleada nas condições ideais e cristalizada no ciclo térmico descrito em 3.3.4, revelou um coeficiente de expansão térmica condizente com os valores encontrados na literatura (Figura 17 em 2.8.3) para fases vitro-cerâmicas derivadas do diagrama ternário SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O . Termodinamicamente esperava-se encontrar materiais com coeficiente de expansão térmica negativo (regiões I e II na Figura 16 em 2.8.3). No intervalo de 20°C à 900°C foi verificada uma contração de 0,5%, Figura 44. O material vitro-cerâmico apresentou um coeficiente de dilatação térmica linear (α) de aproximadamente $-8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

A difratometria de raios-x das vitro-cerâmicas submetidos a ensaios dilatométricos até 950°C não apresentou modificações de fases cristalinas, Figura 45.

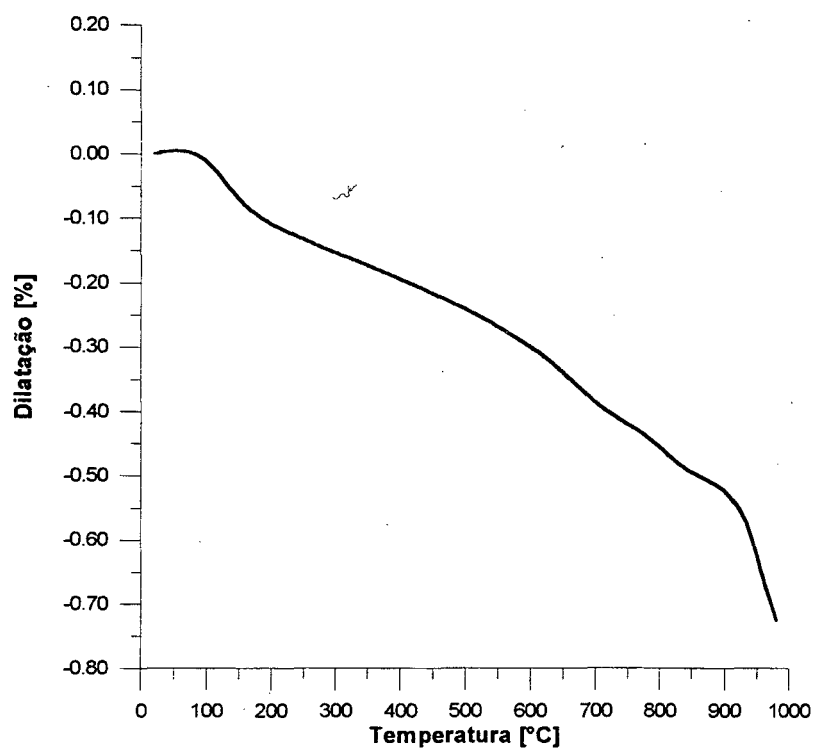


Figura 44- Dilatometria do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10).

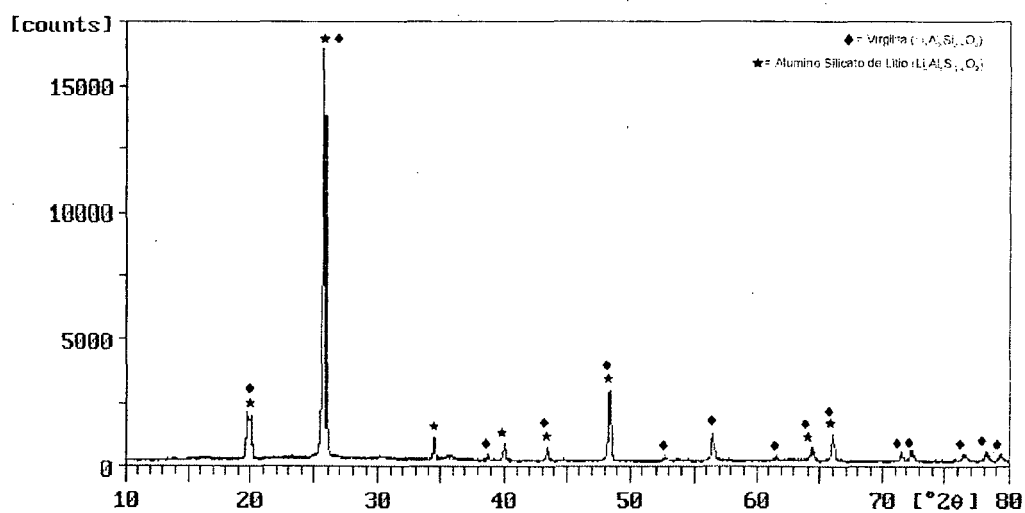


Figura 45 - Difratometria de raios-x identificando os picos cristalinos do vitro-cerâmico derivado da cinza volante + 15% Li_2CO_3 (formulação 13 da Tabela 10) após o ensaio dilatométrico.

5. CONCLUSÕES

Cinzas Volantes

- ✓ Observa-se que a cinza volante utilizada apresenta características constitucionais propícias para a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos.
- ✓ O uso de aditivos adequados à cinza volante baixa a viscosidade do fundido e direciona para a obtenção das fases vitro-cerâmicos desejadas.

Vidros

- ✓ Os vidros derivados de cinza volante apresentam coloração negra oriunda principalmente dos elementos da cinza. Apesar desta possuir outros óxidos que causam coloração, destaca-se o óxido de ferro como agentes de fundamental contribuição para a sua cor.

Vidros e vitro-cerâmicos (formulação 13, Tabela 10)

- ✓ As amostras temperadas ensaiadas no ATD apresentaram picos de cristalização em torno de 850°C.
- ✓ A temperatura de máxima taxa de nucleação foi identificada como sendo 720°C.
- ✓ O tempo ótimo de tratamento térmico na T_n foi encontrado como sendo de 2 horas.

- ✓ A frequência de núcleos na T_n no tempo de 30 minutos foi determinada como sendo $\approx 5 \times 10^6$ núcleos/cm².
- ✓ As fases vitro-cerâmicas foram identificadas como sendo aluminossilicato de lítio ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$) e virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$).

6. SUGESTÕES

- ✓ Eliminar o ferro magnético da cinza volante.
- ✓ Verificar a quantidade ótima de agente nucleante.
- ✓ Identificar a fase nucleante.
- ✓ Determinar a cinética de crescimento cristalino.
- ✓ Determinar a energia de ativação para o crescimento cristalino da fase majoritária.
- ✓ Investigar a natureza da “fase precursora (agulhas)”, à cristalização das fases finais.
- ✓ Determinar a resistência ao ataque químico e ao desgaste do vidro-cerâmico.
- ✓ Realizar os experimentos utilizando outras técnicas, método clássico e DR-X correlacionando os resultados.
- ✓ Obter fases vitro-cerâmicas a partir de vidros derivados de cinza volante aditivadas com matérias-primas minerais.

7. BIBLIOGRAFIA

- AMOROS, A. LUIS JOSE; BELTRAN, VICENTE PORCAR : Introduccion all estudio de los diagramas de equilibrio, **Instituto de tecnologia ceramica**, (1990). Espanha.
- ATKINSON, D. I. H.; MCMILLAN, P. W.: Glass-ceramics with random and oriented microstructures. **Journal of Materials Science**. 11 (1976) 989-993.
- BEREZHNOL, A. J.: **Glass-ceramics and photosittals**. Plenum Press, (1970). New York.
- CHEN, F. P. H.: Kinetics studies of crystallizations of sinthetic mica glass-ceramics. **Journal American Ceramic Society**. (1963) 46, 10, 476-484.
- CIOFFI, R.; PERNICE, P.; ARRONNE, A.; CATAURO, M.: Glass-ceramics from fly ash with added Li_2O . **Journal of the European Ceramic Society**. 13 (1994) 143-148.
- CHYUNG, C. K.: Secondary grain growth of $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. TiO_2 glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. 52, 5, 242-245.
- DEGUIRE, Eilleen J.; RISBUD, SUBHASH H.: Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash. **Journal of Materials Science**. 19 (1984) 1760-1766.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M^a.: **El vidrio**. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2º ed. Madrid, (1991).
- DELLA, José Possamai & NEVES, Etney.: **Matéria-prima cerâmica a partir de finos de carvão**. 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Rio de Janeiro, (1994).
- DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. **Z. Elektrochem**, (1942).
- DONEDA, Cristina. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, (1993).
- FERRANDIS, Aleixandre V.; PENÃ, Julia Maria Gonzalez; LOPEZ, J. Maria Rincon. **Cristalización en algunos vidrios dei sistema $\text{Li}_2\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$, observada**

- fundamentalmente por microscopía electrónica.** Bol. Soc. Esp. Ceram. 10 (1971) 341-365.
- FERRANDIS, Aleixandre V.; PENÃ, Julia Maria Gonzalez; LOPEZ, J. Maria Rincon.: **Estudio de la cristalización en algunos des sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cd}-\text{SiO}_2$.** Bol. Soc. Esp. Ceram. vidr. 14 (1975) 3.
- CAMPOS FILHO, Maurício P. de & DAVIES, Jonh Graeme. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas.** Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos; São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, (1978).
- FONSECA, Marcus Vinícius de Araújo.: **Reciclagem de rejeitos sólidos: desenvolvimento, em escala de laboratório, de materiais vítreos a partir do xisto retornado,** de São Mateus do Sul, PR.; São Paulo, USP, Tese da Escola Politécnica, (1990).
- FREIMAN, S. W. y HENCH, L. L.: Kinetics of crystallization in $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ glasses. **Journal American Ceramic Society.** (1968) 51, 383-386.
- GUTZOW, I & SCHMELZER, J. **The Vitreous State.** Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization, (1995).
- HSU, Jean-Yan e SPEYER, Robert F.: Comparison of the effects of titania and tantalum oxide nucleating agents on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ glasses. **Journal American Ceramic Society.** (1989) 72, 12, 2334-41, New York.
- HÜLSE, José Corrêa e OLIVEIRA, Roné de.: Aspectos sobre o carvão mineral.
- JACCODINE, J. R.: Study of devitrification of lithium glass. **Journal American Ceramics Society.** (1961) 4, 10, 472-475.
- JAMES, P. F.: Kinetics of crystal nucleations in lithium silicate glasses. **Physics and chemistry of glasses.** (1974) 15, 95-105.
- LEONELLI, C.; et al.: Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors. **Journal of Materials Science.** 26 (1991) 5041-5046.
- LEVIN, Ernest M.; ROBBINS, Carl R. and Mc MURDIE, Howard F.: Phase diagrams for ceramists. **The American Ceramic Society.** 3ª ed., (1974).
- MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F.: Nucleation in glass and differential thermal analysis. **Journal of Materials Science.** 16 (1981) 341-344.

- MAROTTA, A.; SAIELLO, S.; BRANDA, F.; BURI, A.: Activation energy for the crystallization of glass from DDTA curves. **Journal of Materials Science**. 17 (1982) 105-108.
- MATUSITA, K.; TASHIRO, M.: Effect of added oxides on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**. 14 (1973) 4.
- MCMILLAN, P. W.: **Glass-ceramics**. Ed. Academic Press, 2^a ed., (1979), New York, London.
- MPIF Standard 05 : **Metal Powder Industries Federation**, Issued 1945, Revised 1949, Adopted 1949, Revised 1962, 1973, 1985. Edition 1985 - 1986.
- OZAWA, T.: Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**. 12 (1971) 150-158.
- RENAU, Rafael Galindo. **Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Colorobbia, España, s.a., (1994).
- RISSATO, Antônio O. & SOUZA, Maria Luiza V. Dias de.: **Utilização de cinzas de carvão. ANAIS do I e II Seminário de Estudos da Aplicação dos Resíduos da Combustão do Carvão Mineral**, Centrais Elétricas do Sul do Brasil S.A., (1990).
- ROGERS, P. S.; et al.: **United States Patent**. (1975).
- SCHOLLES, S.: Glass-ceramics in USSR. **The glass industry**, (1974), 55, 14-27.
- SPROULL, J. S. y RINDONE, G. E.: Spontaneous deformation phenomena in partially crystallized glasses. **Journal American Ceramic Society**. (1971), 54, 10, 511-515.
- STOOKEY, S. D.: **History of the development of pyroceram**. **Research Manag.** (1958) 1, 155-163.
- STRNAD, Zdenk. **Glass-Ceramic Materials: Liquid phase separation, nucleation and Crystallization**. Czechoslovakia, (1986).
- TAKUR, R. L. . **Determining the suitability of nucleating agents for glass-ceramics**, (1972).
- TAMMANN, G. **Der Glaszustand**, Edit. L. Voss. Leipzig, (1933).
- TAYLOR, J. R. ; BULL, A. C. **Ceramic glaze technology**. London, Oxford Press, 1986.
- TURNBULL, D.; VOUNEGUT, B. **Ind. Eng. Chem.** 44, 1952.

- VERDUCH, Antonio García.: Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. **Jornadas Científicas sobre Ceramica y Vidrio**. Ed. Sección de Ciência Básica de la Soc. Esp. Ceram. Vidr. y Universidad de Oviedo (1980). Oviedo.
- VICENTE-MINGARO et alii, I.; CALLEJAS, P.; RINCON, J. Ma.: Materiales vitrocerámicos: **El processo vitrocerámico**. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 32 (1993) 3, 157-167.
- VOGEL, W.: Crystallization of glasses. **Chemistry of glass**. (1985).
- VOLF, Milos B. **Chemical Approach to Glass**. Glass Works Kavalier, Sázava, Czechoslovakia, (1984).
- WAGSTAFF, F. E.: Crystallization and melting kinetics of cristobalite. **Journal American Ceramics Society**. (1969) 52, 12, 650-654, New York.
- ZANOTTO, Edgar D.; JAMES, Peter F.: Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 74 (1985) 373-394.